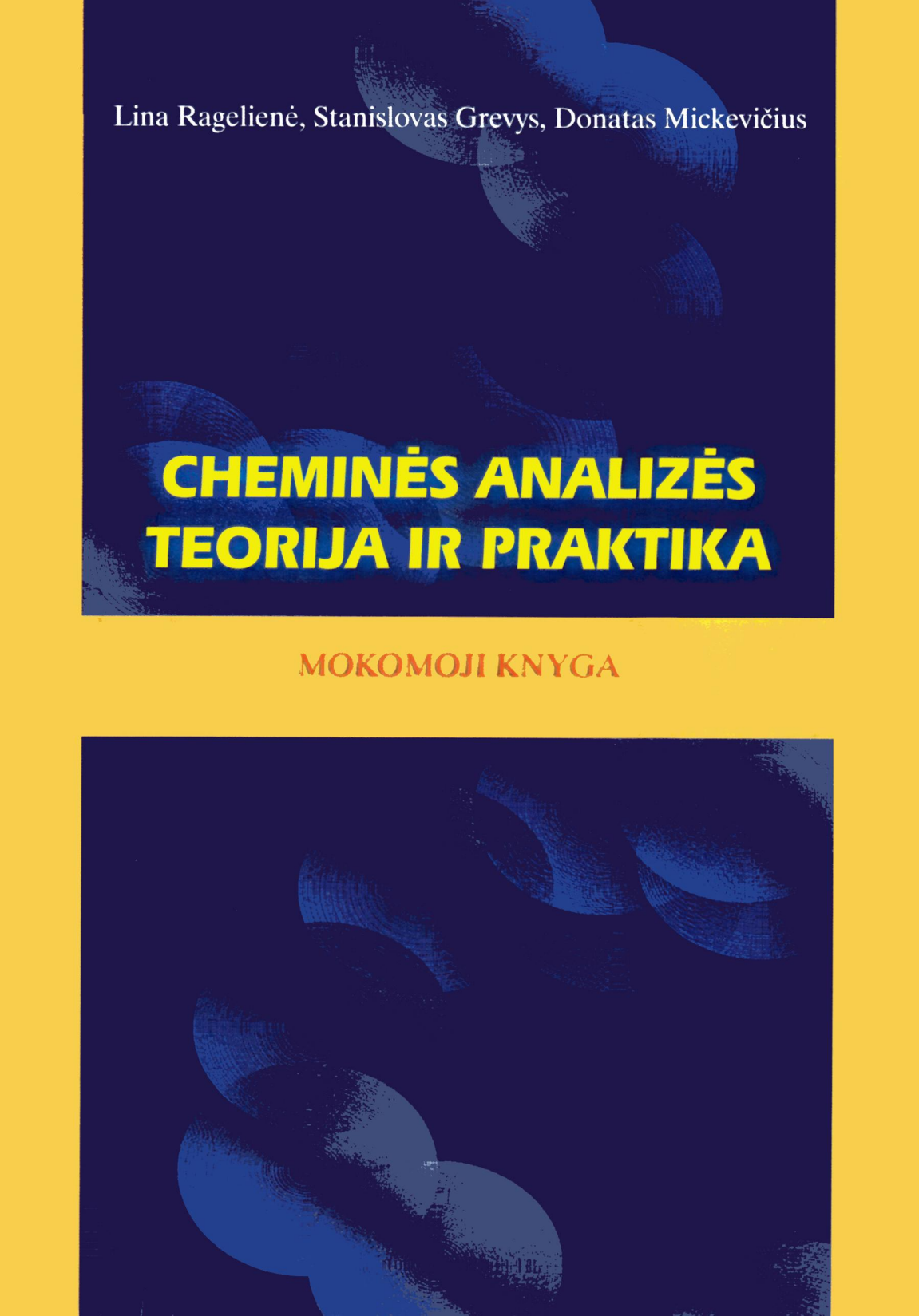




Lina Ragelienė, Stanislovas Grevys, Donatas Mickevičius

CHEMINĖS ANALIZĖS TEORIJA IR PRAKTIKA

MOKOMOJI KNYGA

Lina Ragelienė, Stanislovas Grevys, Donatas Mickevičius

CHEMINĖS ANALIZĖS TEORIJA IR PRAKTIKA

MOKOMOJI KNYGA

**Scanned by
Cloud Dancing**

VYTAUTO DIDŽIOJO UNIVERSITETAS
KAUNAS, 2004

ISBN 9955-12-045-2

© L. Ragelienė, S. Grevys, D. Mickevičius
© Vytauto Didžiojo universitetas

TURINYS

Įvadas	8
--------------	---

CHEMINĖS ANALIZĖS TEORIJA

1. Analizės metodai	10
1.1. Cheminiai analizės metodai	11
1.1.1. Skystoji analizė	11
1.1.2. Kietoji analizė	12
1.1.3. Lašų analizė	12
1.1.4. Bedrožlės analizės metodas	13
1.1.5. Mikrokristaloskopinės analizės metodas	13
1.1.6. Elementinė organinių junginių analizė	13
1.2. Reakcijų jautris	14
1.2.1. Reakcijų jautrį didinantys veiksniai	14
1.2.2. Reakcijų jautrį mažinantys veiksniai	15
1.3. Cheminės analizės reagentai	16
1.4. Sisteminė ir nesisteminė analizė	17
2. Cheminės analizės teorijos pagrindai	19
2.1. Cheminė pusiausvyra	19
2.2. Stiprieji elektrolitai ir jų aktyvumas	20
2.3. Cheminių reakcijų kryptis	23
2.4. Cheminių reakcijų greitis	25
2.4.1. Reakcijos greitį lemiantys veiksniai	26
3. Protolinė pusiausvyra	28
3.1. Rūgščių ir bazių teorija	28
3.1.1. Protolitai	29
3.1.2. Vandens disociacija. Vandenilio jonų rodiklis	29
3.2. Pusiausvyra vandeniniuose rūgščių ir bazių tirpaluose	31
3.2.1. Vienprotonės rūgštys ir bazės	31
3.2.2. Poliprotonės rūgštys ir bazės	35
3.3. Vandeniniai druskų tirpalai	36
3.4. Amfolitų tirpalai	39
3.5. Buferiniai tirpalai	40
3.5.1. Buferinio tirpalo veikimo esmė ir panaudojimas	40
3.5.2. Buferinių tirpalų pH skaičiavimai	42
3.5.3. Buferinė talpa	45
3.6. Rūgštiniai baziniai indikatoriai	46
3.7. Amfoteriniai hidroksidai ir jų panaudojimas cheminėje analizėje	48
4. Kompleksiniai junginiai cheminėje analizėje	49
4.1. Kompleksiniai junginiai ir jų stabilumas	49

4.2. Kompleksinių junginių panaudojimas cheminėje analizėje	51
5. Koloidiniai tirpalai	52
6. Gravimetrinė analizė ir tirpumas	54
6.1. Pusiausvyra heterogeninėse sistemose	54
6.2. Nuosėdų tirpumą įtakojantys veiksniai	57
6.2.1. Bendrojo jono įtaka nuosėdų tirpumui	57
6.2.2. Pašalinių jonų įtaka nuosėdų tirpumui	58
6.2.3. Kompleksinių junginių susidarymo įtaka nuosėdų tirpumui	59
6.2.4. Oksidacijos-redukcijos reakcijų panaudojimas nuosėdų tirpinimui	60
6.2.5. Temperatūros įtaka nuosėdų tirpumui	61
6.2.6. Nuosėdų tirpimas stipriosiose rūgštyse	62
6.2.7. Tirpiklio įtaka nuosėdų tirpumui	63
6.3. Nuosėdų susidarymas	64
6.3.1. Nusodiklio koncentracijos įtaka nusodinimui	65
6.3.2. Tirpalo terpės įtaka nuosėdų susidarymui	66
6.4. Frakcinis nusodinimas	67
6.5. Pusiausvyra tarp dviejų tipų nuosėdų nusodinimo metu	68
6.6. Sąsėdis	69
6.6.1. Adsorbcija	69
6.6.2. Okliuzija	70
6.6.3. Izomorfizmas	71
6.6.4. Sąsėdžio reikšmė cheminei analizei	71
6.7. Gravimetrinė analizė	72
6.7.1. Nusodinamoji forma	72
6.7.2. Gravimetrinė forma	73
6.7.3. Gravimetrinės analizės atlikimas	74
6.7.4. Gravimetrinės analizės duomenų apskaičiavimas	77
6.7.5. Metodo analizės galimybės	81
7. Titrimetrinė analizė	84
7.1. Titrimetrinės analizės metodai ir jų klasifikavimas	84
7.2. Rūgštinis–bazinis titravimas	85
7.2.1. Titrantai ir jų standartizavimas	86
7.2.2. Titravimo kreivės	86
7.2.2.1. Stipriosios rūgšties titravimas stipriąja baze ir atvirkščiai	87
7.2.2.2. Silpnosios rūgšties titravimas stipriąja baze ir atvirkščiai	93
7.2.2.3. Rūgštinis–bazinis titravimas nevandeniniuose tirpaluose	96
7.3. Oksidacinis-redukcinis titravimas	97
7.3.1. Oksidacinių-redukcinių reakcijų pusiausvyros konstantos, oksidacijos-redukcijos reakcijų kryptis	97
7.3.2. Titravimo kreivės	98
7.3.3. Oksidaciniai-redukciniai indikatoriai	102

7.3.4. Permanganatometrija	104
7.3.5. Jodometrija	105
7.3.6. Jodatometrija	106
7.3.7. Chromatometrija	107
7.3.8. Bromatometrija	107
7.3.9. Cerimetrija, vanadometrija	108
7.3.10. Oksidacinio-redukcinio titravimo taikymas	108
7.4. Nusodinamasis titravimas (sedimetrija)	110
7.4.1. Argentometrija	110
7.4.1.1. Halogenidų nustatymas <i>Moro</i> metodu	110
7.4.1.2. <i>Volhardo</i> metodas	111
7.4.1.3. Nusodinamojo titravimo kreivė	111
7.4.2. Merkurometrija	114
7.4.3. Nusodinamojo titravimo etaloniniai tirpalai	114
7.5. Kompleksonometrija	115
7.5.1. Kompleksonometriniai titrantai	115
7.5.2. Kompleksonometrinio titravimo kreivės	118
7.5.3. Kompleksonometriniai indikatoriai	121
7.5.4. Etaloniniai tirpalai	124
7.6. Titrimetrinės analizės atlikimas	124
7.6.1. Matavimo kolbos	125
7.6.2. Pipetės ir jų naudojimas	126
7.6.3. Biuretės ir jų naudojimas	127

CHEMINĖS ANALIZĖS PRAKTIKA

1. Operacijos cheminėje analizėje	131
1.1. Bandinio paruošimas analizei	131
1.2. Kietųjų medžiagų dalelių dydžio parinkimas analizei	131
1.3. Bandinio paėmimas	132
1.4. Mėginio ištirpinimas	133
1.5. Bandinio lydymas	133
1.5.1. Lydymas su natrio ir kalio karbonatų mišiniu	134
1.5.2. Lydymas su natrio, kalio karbonatų ir sieros mišiniu	134
1.5.3. Lydymas su natrio peroksidu	134
1.5.4. Lydymas su kalio rūgščiuoju sulfatu	135
1.5.5. Kaitinimas su kalcio karbonatu ir amonio chlorido mišiniu	135
1.5.6. Šildymas su vandenilio fluoridu	135
2. Kokybinė analizė	136
2.1. Katijonų analizė	136
2.1.1. Katijonų grupavimas rūgščių-šarmų metodu	136

2.1.1.1. Pirmoji analizinė grupė Na^+ , K^+ , NH_4^+	137
2.1.1.1.1. Na^+ jonų atpažinimo reakcijos	137
2.1.1.1.2. K^+ jonų atpažinimo reakcijos	138
2.1.1.1.3. NH_4^+ jonų atpažinimo reakcijos	139
2.1.1.2. Antroji analizinė grupė Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}	140
2.1.1.2.1. Ag^+ jonų atpažinimo reakcijos	140
2.1.1.2.2. Pb^{2+} jonų atpažinimo reakcijos	141
2.1.1.2.3. Hg_2^{2+} jonų atpažinimo reakcijos	143
2.1.1.2.4. Antrosios katijonų grupės analizės eiga	144
2.1.1.3. Trečioji analizinė grupė Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	145
2.1.1.3.1. Ca^{2+} jonų atpažinimo reakcijos	145
2.1.1.3.2. Sr^{2+} jonų atpažinimo reakcijos	146
2.1.1.3.3. Ba^{2+} jonų atpažinimo reakcijos	147
2.1.1.3.4. Trečiosios katijonų grupės analizės eiga	148
2.1.1.4. I, II, III grupių katijonų mišinio analizės eiga	149
2.1.1.5. Ketvirtoji analizinė grupė Zn^{2+} , Sn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+}	151
2.1.1.5.1. Zn^{2+} jonų atpažinimo reakcijos	151
2.1.1.5.2. Sn^{2+} jonų atpažinimo reakcijos	153
2.1.1.5.3. Al^{3+} jonų atpažinimo reakcijos	154
2.1.1.5.4. Cr^{3+} jonų atpažinimo reakcijos	155
2.1.1.5.5. Kvirtosios katijonų grupės analizės eiga	156
2.1.1.6. Penktoji analizinė grupė Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Mg^{2+}	157
2.1.1.6.1. Fe^{3+} jonų atpažinimo reakcijos	157
2.1.1.6.2. Fe^{2+} jonų atpažinimo reakcijos	158
2.1.1.6.3. Mn^{2+} jonų atpažinimo reakcijos	159
2.1.1.6.4. Bi^{3+} jonų atpažinimo reakcijos	160
2.1.1.6.5. Mg^{2+} jonų atpažinimo reakcijos	161
2.1.1.6.6. Penktosios katijonų grupės analizės eiga	161
2.1.1.7. Šeštoji analizinė grupė Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}	162
2.1.1.7.1. Cu^{2+} jonų atpažinimo reakcijos	162
2.1.1.7.2. Cd^{2+} jonų atpažinimo reakcijos	164
2.1.1.7.3. Hg^{2+} jonų atpažinimo reakcijos	164
2.1.1.7.4. Ni^{2+} jonų atpažinimo reakcijos	165
2.1.1.7.5. Co^{2+} jonų atpažinimo reakcijos	166
2.1.1.7.6. Šeštosios katijonų grupės analizės eiga	167
2.1.1.8. IV, V, VI grupių katijonų mišinio analizės eiga	168
2.1.1.9. I, II, III, IV, V, VI grupių katijonų mišinio analizės eiga	169
2.1.2. Sulfidinis katijonų grupavimo metodas	170
2.2. Anijonų analizė	171
2.2.1. Anijonų analizinis grupavimas	171
2.2.1.1. Pirmoji analizinė grupė SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	172

2.2.1.1.1. SO_4^{2-} jonų atpažinimo reakcijos	172
2.2.1.1.2. SO_3^{2-} jonų atpažinimo reakcijos	172
2.2.1.1.3. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ jonų atpažinimo reakcijos	173
2.2.1.1.4. CO_3^{2-} jonų atpažinimo reakcijos	174
2.2.1.1.5. PO_4^{3-} jonų atpažinimo reakcijos	175
2.2.1.1.6. $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ jonų atpažinimo reakcijos	176
2.2.1.2. Antroji analizinė grupė S^{2-} , Cl^- , Br^- , I^-	177
2.2.1.2.1. S^{2-} jonų atpažinimo reakcijos	177
2.2.1.2.2. Cl^- jonų atpažinimo reakcijos	179
2.2.1.2.3. Br^- jonų atpažinimo reakcijos	179
2.2.1.2.4. I^- jonų atpažinimo reakcijos	180
2.2.1.3. Trečioji analizinė grupė NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-	181
2.2.1.3.1. NO_3^- jonų atpažinimo reakcijos	181
2.2.1.3.2. NO_2^- jonų atpažinimo reakcijos	182
2.2.1.3.3. CH_3COO^- jonų atpažinimo reakcijos	183
2.2.1.4. Anijonų mišinio analizė	184
2.3. Nežinomos sudėties katijonų ir anijonų mišinio analizė	186
3. Kiekybinė analizė	187
3.1. Gravimetrinės analizės pavyzdžiai	187
3.1.1. Magnio gravimetrinė analizė	187
3.1.2. Geležies gravimetrinė analizė	188
3.1.3. Sieros kiekio vilnoje nustatymas	189
3.2. Titrimetrinės analizės pavyzdžiai	189
3.2.1. Rūgštinis-bazinis titravimas	189
3.2.1.1. HCl tirpalo molinės ekvivalentų (normalinės) koncentracijos ir titro nustatymas natrio tetraboratu	189
3.2.1.2. Šarminių metalų hidroksidų ir karbonatų nustatymas mišinyje	190
3.2.2. Oksidacinis redukcinis titravimas	191
3.2.2.1. KMnO_4 tirpalo molinės ekvivalentų koncentracijos ir titro nustatymas $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ rūgštimi	191
3.2.2.2. Vandenilio peroksido kiekio nustatymas	193
3.2.3. Kompleksonometrinis titravimas	194
3.2.3.1. Kompleksonometrinis vandens kietumo nustatymas	194
3.2.3.2. Kalcio kiekio nustatymas tirpale esant magnio jonams	195
3.2.4. Tirpalų pH ir jų buferinės talpos nustatymas	195
3.2.4.1. Buferinių tirpalų pH priklausomybė nuo komponentų koncentracijų santykio ir praskiedimo	195
3.2.4.2. Buferinės talpos nustatymas	196
Priedai	197
Naudotos literatūros sąrašas	207

IVADAS

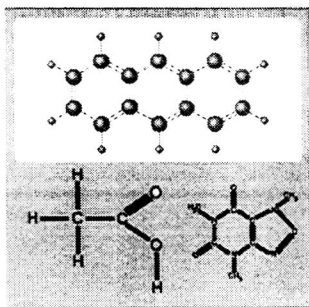
Mokomoji knyga “Cheminės analizės teorija ir praktika” skirta VDU Gamtos mokslų fakulteto pagrindinių (tiek dieninių, tiek neakivaizdinių) ir magistrantūros studijų studentams, studijuojantiems cheminę analizę.

Knyga sudaryta iš dviejų dalių – *cheminės analizės teorijos* ir *cheminės analizės praktikos*. Cheminės analizės teorija nuosekliai ir išsamiai pateikta aštuoniuose skyriuose, todėl ji palengvins ne tik pagrindinių, bet ir magistrantūros studentų studijas.

Cheminė analizė yra metodų ir veiksmų visuma duomenims apie medžiagos cheminę sudėtį, struktūrą ir energetinę būseną gauti bei pateikti teisiškai numatytu būdu. Taigi labai svarbi yra antroji šios mokomosios knygos dalis – cheminės analizės praktika. Cheminės analizės metodais gaunama informacija gali būti *kokybinė* ir *kiekybinė*. *Kokybinė analizė* yra analizuojamosios medžiagos komponentų radimas ir atpažinimas. *Kiekybinė analizė* yra bandyminis cheminių elementų junginių ar jų formų koncentracijos ar kiekio mėginyje nustatymas apibrėžto intervalo arba standartinio nuokrypio ribose. Manome, kad šioje mokomojoje knygoje pateikiama cheminių junginių analizės seka bus naudinga pradedantiesiems analitikams bei gilesnius praktinius įgūdžius įgyjantiems magistrantūros studijų studentams.

CHEMINĖS ANALIZĖS TEORIJA

1. Analizės metodai	10
2. Cheminės analizės teorijos pagrindai	15
3. Protolitinė pusiausvyra	28
4. Kompleksiniai junginiai cheminėje analizėje	49
5. Koloidiniai tirpalai	52
6. Gravimetrinė analizė ir tirpumas	54
7. Titrimetrinė analizė	84



1

ANALIZĖS METODAI

Analizinė chemija nagrinėja medžiagų cheminės sudėties tyrimo metodus. Analizės metodai skirstomi pagal užduoties pobūdį, analizei naudojamos medžiagos bandinio masę, vyksmus, vykstančius analizuojamojoje medžiagoje ir kt.

Analizė pagal užduoties pobūdį gali būti įvairi.

1. *Elementinė analizė* yra cheminių elementų nustatymas medžiagoje.
2. *Fazinės analizės* metu yra nustatoma tiriamosios medžiagos fazių sudėtis. Pavyzdžiui, plieno fazinės analizės metu nustatoma, kokia dalis anglies pliene yra karbidų ir kokia grafito pavidalo.

3. *Molekulinė analizė* naudojama nustatant įvairių junginių molekules analizuojamojoje medžiagoje. Pavyzdžiui, ore nustatoma CO_2 , CO , N_2 , O_2 , N_xO_y , SO_2 ir kitų junginių molekulės.

4. *Funkcinės analizės* metu nustatomos analizuojamajai medžiagai būdingos funkcinės grupės. Dažniausiai funkcinė analizė naudojama organinėje chemijoje nitro $-\text{NO}_2$, amino $-\text{NH}_2$, nitrozo $-\text{NO}$, karboksilo $-\text{COOH}$ ir kitų grupių nustatymui.

5. *Joninės analizės* metu aptinkami ir nustatomi medžiagoje esantys jonai ar jų kiekis.

Analizės metodai taip pat gali būti skirstomi *pagal analizei naudojamos medžiagos bandinio masę*.

1. Seniausiai yra vartojamas *makroanalizės metodas*. Makroanalizei atlikti suvartojama apie 0,5 – 1 g kietos medžiagos arba ~ 30 ml tirpalo.

2. *Pusiaumikroanalizei* sunaudojama ~ 50 mg kietos medžiagos ir ~ 1 ml tirpalo.

3. *Mikroanalizei* sunaudojama $10^{-2} \div 10^{-3}$ g kietos medžiagos ar keli lašai tirpalo.

4. *Ultramikroanalizei* sunaudojama ~ 10^{-6} g kietos medžiagos.

5. *Submikroanalizei* sunaudojama 10^{-9} g kietos medžiagos ar lašas tirpalo.

Kiekvienos analizės metu nustatomas tam tikras signalas. Signalas, kuris tam tikromis sąlygomis informuoja apie medžiagą, vadinamas *analiziniu signalu*. Analizinis signalas gali kokybiškai ir kiekybiškai informuoti apie tiriamą medžiagą. Pavyzdžiui, tiriamosios medžiagos virimo ar lydymosi temperatūra yra analizinis signalas, nes įvairios medžiagos verda ar lydosi esant tam tikroms būdingoms temperatūroms. Medžiagų nusodinimas iš tirpalų galimas esant tam tikroms nuosėdas sudarančių jonų

koncentracijoms. Šiuo atveju nuosėdų susidarymas, esant tam tikrai jonų koncentracijų sandaugai, yra analizinis signalas. Analizuojant medžiagų mišinius, vienos medžiagos analizinis signalas gali persidengti su kitos medžiagos analiziniu signalu. Tokių medžiagų analizės eigoje atliekamos įvairios operacijos. Pavyzdžiui, pašalinių medžiagų atskyrimas ar jų maskavimas tam tikrais reagentais.

Pagal tai, koks vyksmas (cheminis ar fizikinis) sukelia analizinį signalą, analizės metodai skirstomi į cheminius ir fizikinius.

1. *Cheminės analizės* metodais nustatomos elementų ar jonų cheminės savybės. Jie pagrįsti chemine atomų, molekulių ar jonų sąveika su kitos medžiagos atomais, molekulėmis, jonais. Pagal vykstančios cheminės reakcijos pobūdį šie metodai skirstomi į: *gravimetrijos, titrimetrijos, dujų analizės*. Pagal analizuojamųjų medžiagų agregatinę būvį skiriamos *skystoji analizė, kietoji analizė ir kt.*

2. *Fizikiniai analizės* metodais galima nustatyti medžiagos sudėtį, nenaudojant cheminių reakcijų. Jie pagrįsti įvairių medžiagos parametrų nustatymu. Pavyzdžiui, spinduliuotės matavimu, spinduliuotės ir medžiagos sąveikos nustatymu (spektrinė analizė), įvairių elektrinių medžiagos savybių parametrų matavimu (elektrocheminė analizė) ir kt.

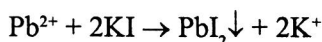
1.1. Cheminiai analizės metodai

Cheminiai analizės metodai pagrįsti chemine medžiagų sąveika. Tiriamoji medžiaga yra paverčiama junginiu, pasižyminčiu būdingomis savybėmis. Toks tikslingas medžiagos pavertimas junginiais su žinomomis būdingomis savybėmis, naudojant specialius reagentus, vadinamas *analizine reakcija*. Cheminei analizei tinka tik tos reakcijos, kurios pasižymi lengvai pastebimu išoriniu signalu, pavyzdžiui, nuosėdų susidarymu, spalvos pasikeitimu.

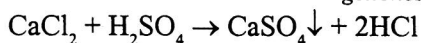
1.1.1. Skystoji analizė

Dažniausiai sutinkami šie išoriniai pakitimai.

1. Netirpių junginių, turinčių būdingą spalvą arba būdingą kristalų formą, išsiskyrimas iš tirpalo, pavyzdžiui:



geltonos nuosėdos,



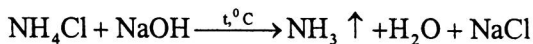
baltos nuosėdos.

2. Tirpalo spalvos pakitimas:

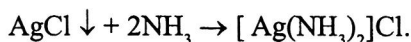


Šioje reakcijoje susidaręs permanganato jonas nudažo tirpalą violetine spalva.

3. Dujų ar garų, turinčių būdingą kvapą ar spalvą, išsiskyrimas, pavyzdžiui:



4. Nuosėdų ištirpinimas, pavyzdžiui:



1.1.2. Kietoji analizė

Kartais medžiagų analizė atliekama *sausuoju būdu*. Dažniausiai šiuo būdu analizuojamoji medžiaga neištirpinama, o atliekami pirminiai tyrimai laboratorijose ir geologiniai tyrimai lauko sąlygomis. Kietajai analizei priskiriami šie metodai.

1. Tiriami, kokia *spalva* medžiaga nudažo liepsną. Kai kurie elementai, pavyzdžiui, natriis, nudažo liepsną geltona spalva, baris – geltonai žalia, stroncis – karmino raudona ir t.t.

2. *Spalvotų stiklelių* (perlų) metodas. Sulydžius mažą kiekį analizuojamosios medžiagos su boraksu ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$), arba amonio divandeniliofosfatu ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) gaunami stiklo pavidalo rutulėliai – perlai, nudažyti tam tikram elementui būdinga spalva. Pavyzdžiui, kobalto druskos sudaro mėlynus perlus, chromo druskos – žalius ir t.t.

Sunkiai tirpių medžiagų, pavyzdžiui, silikatų išlydymui, be borakso, dar naudojami įvairūs šarminių metalų junginiai: karbonatai, peroksida, rūgštūs sulfatai, piro-sulfatai ir kt. Analizuojamosios medžiagos lydymo metu dažnai vyksta jos oksidacija oro deguonimi. Šio proceso pagreitinimui medžiagų lydymo metu pridedama nitrato, chlorato, peroksidų ir kitų oksidatorių.

1.1.3. Lašų analizė

Lašų analizė atliekama ant stiklo, porceliano plokštelių arba dažniausiai ant filtruojamojo popieriaus. Tirpalai užlašinami kapiliaru ar pipete. Kapiliaras su tiriamuoju tirpalu priglaudžiamas prie filtruojamojo popieriaus, kol atsiranda nedidelė 2–3 mm dėmė. Reagentas lašinamas į dėmės centrą. Atsiradusi spalvota dėmė arba susidarę kristalai yra būdingi tiriamajai reakcijai. Kartais analizuojamojo tirpalo ir reagento lašai lašinami vienas šalia kito. Dėl filtruojamojo popieriaus gerų adsorbentinių savybių dėmių susijungimo riboje susidaro ryškesnės spalvos reakcija. Lašų analizėje didelę reikšmę reakcijos jautriui ir dėmės intensyvumui turi tirpalų lašinimo eiliškumas. Paprastai lašų reakcijoje naudojami koncentruoti reagentų tirpalai.

Šio tipo reakcijas galima atlikti jonų mišinių tirpaluose, todėl analizės eiga sutrumpėja. Pavyzdžiui, aliuminio junginiai gali būti randami įvairių jonų mišinyje naudojant reagentu alizariną. Ant filtruojamojo popieriaus lašinamas alizarinas, vėliau amonio hidroksidas, po to aliuminio tirpalo lašas. Dėl aliuminio hidroksido sąveikos su

alizarinu atsiranda rožinė ar raudona dėmė.

1.1.4. Bedrožlės analizės metodas

Paprastai atliekant metalų, metalų lydinių, bronzų ir kitų junginių analizę, paimamas *drožlės* pavidalo bandinys. Po to drožlė ištirpinama ir atliekama tirpalo analizė.

Tačiau analizuojant įvairių prietaisų, brangių aparatų metalines dalis, juvelyrinius dirbinius, drožlės bandinio paimti negalima. Tada *bedrožlės analizės* metu tirpiklio lašas užlašinamas ant tiriamojo objekto, metalo, lydinio paviršiaus. Susidaręs tirpalas paimamas kapiliaru, kuriame yra vandens lašas. Po to atliekama gauto tirpalo analizė.

1.1.5. Mikrokrystaloskopinės analizės metodas

Šios reakcijos atliekamos ant mikroskopo objektinio stiklelio. Reakcija vyksta pamažu, kol analizuojamojo tirpalo ir reagento lašų mišinys sudaro būdingų formų kristalus. Pagal kristalų formą, stebint mikroskopu, nustatomas analizuojamasis jonas. Pavyzdžiui, Mg^{2+} jonai gali būti nustatomi mikrokrystaloskopinės analizės metodu pagal šią joninę reakcijos lygtį:



Susidarę kristalai yra būdingos $MgNH_4PO_4 \cdot 6 H_2O$ kristalams, šešiakampės žvaigždutės formos.

Mikrokrystaloskopinės reakcijos yra labai jautrios, tačiau jų atlikimui dažnai trukdo pašalinės medžiagos, kurias būtina prieš analizę pašalinti.

1.1.6. Elementinė organinių junginių analizė

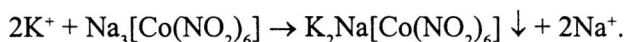
Pagrindiniai elementai, sudarantys organinius junginius, yra anglis C, vandenilis H, deguonis O, azotas N, rečiau organinių junginių sudėtyje pasitaiko halogenų, sieros S, fosforo P. Organinių junginių molekulėse atomai dažniausiai yra susijungę patvariais kovalentiniais ryšiais. Tirpaluose jie nedisocijuoja kaip jonai, todėl negali būti aptinkami būdingomis tiems jonams kokybinėmis reakcijomis, kaip tai esti tiriant neorganinius junginius.

Atliekant organinių junginių analizę, pirmiausia jie chemiškai suardomi, t.y. oksiduojami su CuO ar lydomi su Na, ir pervedami į paprastųjų neorganinių junginių CO_2 , H_2O , NH_3 , arba CN^- , S^{2-} , Cl^- jonų formą. Antrasis analizės etapas yra šių susidariusių produktų identifikavimas. Tam atliekamos būdingos cheminės reakcijos.

1.2. Reakcijų jautris

Analizinės reakcijos yra patikimos tik tam tikromis sąlygomis. Viena iš tų sąlygų yra nagrinėjamas *reakcijos jautris*. Reakcija yra tuo jautresnė, kuo mažiau analizuojamosios medžiagos ir reagento reikia analizei. Jautris apibūdinamas *identifikuojamuoju minimumu* ir *ribiniu praskiedimu*.

Identifikuojamasis minimumas yra mažiausiai tam tinkamu reagentu randamas medžiagos kiekis tam tikrame tirpalo tūryje. Identifikuojamojo minimumo medžiagos kiekis yra be galo mažas ir paprastai sudaro milijoninę gramo dalį – mikrogramą μg . Žymimas graikiška raide γ : $1 \gamma = 1 \mu\text{g} = 10^{-6} \text{ g} = 10^{-3} \text{ mg}$. Pavyzdžiui, kalio jonai tirpale gali būti identifikuoti natrio heksanitrokobaltato (III) tirpalu:



Šios reakcijos jautris yra $1 \text{ mg} / 0,05 \text{ ml K}^+$. Jeigu identifikuojamasis minimumas būtų mažesnis, tai analizinė reakcija nevyktų. Tikslesniam reakcijos jautrio apibūdinimui naudojama *ribinio praskiedimo* sąvoka. Ribinio praskiedimo dydis c_∞ išreiškiamas ieškomųjų jonų masės ir didžiausio tirpiklio kiekio, kuriame šie jonai gali būti rasti, santykiu. Ribinis praskiedimas parodo didžiausią tirpalo tūrį, kuriame yra 1 svorio vienetas, t.y. identifikuojamasis minimumas γ , ištirpusios medžiagos ar jono. Reakcijos (1.1) jautris, išreikštas ribiniu praskiedimu, bus lygus $c_\infty = 1 : 10^4$.

Tarp identifikuojamojo minimumo γ ir ribinio praskiedimo c_∞ yra ryšys:

$$\gamma = \frac{V_{\min} \cdot 10^6}{c_\infty}; \quad (1.1)$$

čia $V_{\min}$ – minimalus tirpalo, naudojamo reakcijai atlikti, tūris ml.

Kiekybinei reakcijai atlikti tinka tik tam tikro jautrumo reakcija, kurios identifikuojamasis minimumas γ yra ne mažesnis kaip 50γ ir ribinis praskiedimas c_∞ – ne mažesnis kaip $1 : 10^3$.

Reakcijos jautris taip pat gali būti nusakomas laiku, per kurį įvyksta reakcija. Jautresnės yra tos reakcijos, kuriose reagentas su nustatomąja medžiaga ar jonu reaguoja greičiau. Pavyzdžiui, Mg^{2+} jonai kokybiškai gali būti randami reagentais Na_2HPO_4 arba Na_2CO_3 . Su pirmu reagentu amoniako terpėje MgNH_4PO_4 nuosėdos susidaro greičiau nei su antru reagentu $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Todėl reakcija naudojant Na_2HPO_4 yra jautresnė.

1.2.1. Reakcijų jautrį didinantys veiksniai

Reakcijų jautrį galima padidinti pridedant nedidelius kiekius organinių tirpiklių (alkoholių, eterių, benzeno ir kt.), atskiriant ar maskuojant pašalinius jonus, trukdančius pagrindinei reakcijai. Taip pat naudojami šie metodai:

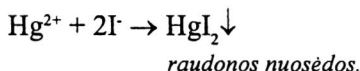
- tirpalų koncentracijos didinimas garinant,
- tirpale esančių jonų nusodinimas ir nuosėdų tirpinimas tinkamu tirpikliu,
- ekstrakcija organiniais tirpikliais,

- distiliacija,
- sąsėdis,
- chromatografiniai ir kiti specialūs metodai.

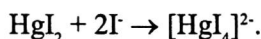
1.2.2. Reakcijų jautrių mažinantys veiksniai

Atliekant analizę reikia žinoti, kad tas pats veiksnys (pavyzdžiui, temperatūra) gali turėti dvejopą reikšmę reakcijos jautriui. Didinant tirpalo temperatūrą daugelis nuosėdų susidarymo reakcijų vyksta greičiau, tačiau tuo pačiu padidėja susidariusių nuosėdų tirpumas, ir reakcijos jautris sumažėja. Todėl tyrėjas turi pasirinkti optimalią temperatūrą, reikalingą bandymui atlikti.

Reagento perteklius taip pat gali turėti neigiamos įtakos reakcijos jautriui dėl kompleksinių junginių susidarymo reakcijos metu. Pavyzdžiui, Hg^{2+} jonai gali būti identifikuojami I^- jonais:

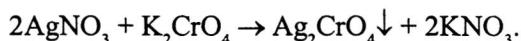


Pridedant I^- jonų perteklių susidaro tirpus ir bespalvis tetrajodomerkurato kompleksinis jonas:



Tirpalo terpė turi didelę reikšmę reakcijų jautriui. Daugelis analizinių reakcijų vyksta tik tam tikroje terpėje. Nuosėdos nesusidarys rūgščioje terpėje, jei jos tirpsta rūgštyse, o šarminėje terpėje nesusidarys nuosėdos, tirpstančios šarmuose.

1.1. pavyzdys. CrO_4^{2-} jonų nustatymo reakcija su Ag^+ jonais vyksta pagal reakciją:



Šios reakcijos jautriui nustatyti paruoštas AgNO_3 tirpalas, turintis 1 g Ag^+ jonų, t.y. 1,57 g AgNO_3 , viename litre tirpalo. Nustatyta, kad praskiedus tirpalą 25 kartus reakcija pavyksta, tačiau didinant praskiedimą reakcija ne visada pavyksta. Reikia apskaičiuoti ribinį praskiedimą ir identifikuojamąjį minimumą, jei reakcijai naudojama 0,02 ml tirpalo.

Sprendimas. Ribinis praskiedimas c_∞ apskaičiuojamas taip:

$$\frac{m_{\text{Ag}^+}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1 \text{ g}}{2500}; \quad c_\infty = 1 : 25000.$$

Identifikuojamasis minimumas bus lygus:

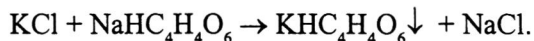
$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ g Ag}^+ & - & 25000 \text{ ml tirpalo} \\ \hline x \text{ g Ag}^+ & - & 0,02 \text{ ml tirpalo} \end{array}$$

$$x = 0,02 / 25000 = 8 \cdot 10^{-7} \text{ g} = 0,8 \text{ } \mu\text{g}.$$

Identifikuojamasis minimumas gali būti apskaičiuojamas ir pagal (1.1) lygtį:

$$\gamma = \frac{V_{\min} \cdot 10^6}{c} = \frac{0,02 \cdot 10^6}{25000} = 0,8 \mu\text{g}.$$

1.2. pavyzdys. K^+ jonai identifikuojami pagal reakciją, kurios ribinis praskiedimas yra 1 : 1000.



Reikia apskaičiuoti KCl minimalią molinę ekvivalentų koncentraciją c_E , kad K^+ jonai galėtų būti nustatomi pagal šią reakciją.

Sprendimas. Kalio jonų santykinė atominė masė yra: $A_{\text{K}^+} = 39 \text{ g}$

$$39 \text{ g K}^+ - 1000 \text{ ml} - 1 c_E$$

$$\frac{1 \text{ g K}^+ - 1000 \text{ ml} - c_{E,x}}{}$$

$$c_{E,x} = \frac{1 \cdot 1000 \cdot 1}{39 \cdot 1000} = 0,026 \text{ mol/l}.$$

Išvada: K^+ jonai gali būti nustatomi pagal šią reakciją, jei KCl minimali koncentracija yra $c_E \geq 0,026 \text{ mol/l}$.

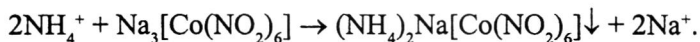
1.3. Cheminės analizės reagentai

Cheminė medžiaga, skirta cheminiams junginiams, elementams ar jonams aptikti, atpažinti ir išskirti pagal būdingus požymius, yra vadinama *cheminiu reagentu*. Cheminėje kokybinėje analizėje vartojami reagentai skirstomi į *būdinguosius*, *atrankiuosius* ir *grupinius*.

Reagentas, kuris tam tikromis sąlygomis sąveikauja tik su vienu mišinio komponentu, yra vadinamas *būdinguoju reagentu*. Reakcijos, kurios vyksta dalyvaujant būdingajam reagentui, vadinamos *būdingosiomis*. Pavyzdžiui, jodo aptikimui būdingasis reagentas yra krakmolo tirpalas, kuris tirpalą, turintį labai mažą kiekį jodo, nudažo mėlynai. Amonio druskoms būdingasis reagentas yra kalio ar natrio šarmas, dėl kurio susidaro NH_3 dujos. Tikrų būdingųjų reagentų, duodančių analizinį signalą (t.y. reaguojančių su tiriamuoju junginiu) tik su vienos rūšies jonais, yra nedaug.

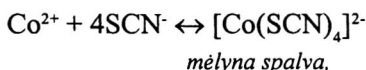
Cheminis reagentas, sąveikaujantis su individualių jonų ar jų grupių, cheminių junginių ar komponentų ribotu skaičiumi, vadinamas *atrankiuoju reagentu*, o reakcijos – *atrankiosiomis*. Cheminė reakcija tuo atrankesnė, kuo mažesnei jonų grupei ji būdinga. Pavyzdžiui, Ag^+ panašiai reaguoja su Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , CN^- jonais, todėl jis yra neatrankus. Atrankesnis yra $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ reagentas, kuris su K^+ ir NH_4^+ jonais sudaro geltonos spalvos nuosėdas:



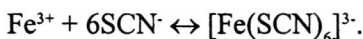


NH_4^+ jonus pašalinus iš tirpalo, pastarąjį sausai išgarinus, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ taptų būdinguoju reagentu K^+ jonų atpažinimui.

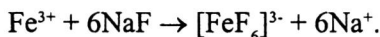
Kartais cheminėje analizėje yra naudojamas *analizinio maskavimo metodas*. Per *maskavimą* analizei trukdantys jonai paverčiami neaktyviais kompleksiniais jonais arba junginiais, nepašalinant jų iš tiriamojo tirpalo. Neorganiniais maskavimo reagentais naudojamos šarminių metalų ar amonio CN^- , SCN^- , F^- , PO_4^{3-} druskos. Taip pat naudojami organiniai maskavimo reagentai: tiokarbamidas, 2,3-dihidroksibutano 1,4-dirūgštis (vyno), 2-hidroksi-1,2,3-propantrikarboksirūgštis (citrinų), etano dirūgštis (oksalo), 2-hidroksibenzenkarboksirūgštis (salicilo), kompleksonas III (trilonas B) ir kiti, kurie dar vadinami *jonus maskuojančiais kompleksodariais*. Pavyzdžiui, Fe^{3+} jonai trukdo aptikti Co^{2+} jonus amonio tiocianatu:



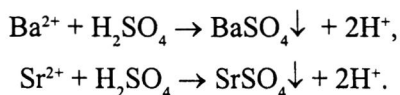
nes reakcijos metu susidaro kompleksinis jonas, kurio intensyviai raudona spalva blokuoja šios reakcijos metu susidariusio kompleksinio jono mėlyną spalvą:



Reakcijai trukdantys Fe^{3+} jonai gali būti pašalinti pridėnant NaF ar KF tirpalo, kuris sujungia Fe^{3+} jonus į kompleksinius jonus:



Cheminis reagentas, sąveikaujantis su cheminių individų junginių ar komponentų grupe ir sukeliantis vieną ir tą patį efektą, pavyzdžiui, nuosėdų susidarymą, yra vadinamas *grupiniu reagentu*. Grupinių reagentų panaudojimas palengvina ir pagreitina analizę. Pavyzdžiui, analizuojant katijonus pagal rūgščių–šarmų metodą, trečiąją analizinę grupę sudaro Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} jonai, kurie paveikti grupiniu reagentu - praskiesta H_2SO_4 rūgštimi - sudaro vandenyje, rūgštyse ir šarmuose netirpius sulfatus:



Jeigu pridėjus į tiriamąjį tirpalą grupinio reagento reakcija nevyksta, nesusidaro nuosėdų arba turinčios ištirti nuosėdos neištirpsta, tai rodo, kad šios grupės jonų tirpale nėra.

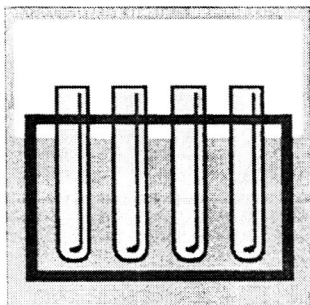
1.4. Sisteminė ir nesisteminė cheminė analizė

Patogiausiai ir greičiausiai aptikti analizuojamojoje medžiagoje esančius komponentus, jonus galima naudojant būdinguosius reagentus. Tokių reagentų yra nedaug. Ypač analizę apsunkina pašaliniai jonai. Jeigu jų koncentracija yra didesnė už

ieškomojo jono koncentraciją, analizė nepavyksta.

Analizuojant sudėtingąsias medžiagas ir junginius patogų juos suskirstyti į tam tikras grupes. Sudėtingosios medžiagos pavienių komponentų radimas ir nustatymas yra vadinamas *nesistetine analize*. Šios analizės metu tiriamojo tirpalo bandiniai veikiami jautriais būdingaisiais reagentais, kuriais aptinkami atskiri jonai. Kartais naudojami reagentų mišiniai, kurių pagalba sumažinamas pašalinių jonų poveikis nesistetinei analizei. Nesisteminės analizės pagalba galima greitai aptikti nedidelį (iki 5) jonų kiekį medžiagoje, kurios sudėtis apytiksliai žinoma.

Daugiakomponenčių junginių cheminei analizei atlikti naudojama *sisteminė analizė*. Sisteminė analizė - tai tam tikra tvarka atliekama kokybinė bei nustatytų komponentų kiekybinė analizė. Paprastai atliekama katijonų, rečiau - anijonų sisteminė analizė. Tam tikslui jonai yra suskirstomi į analizines grupes ir atskirų grupių analizė atliekama įvairiai. Dažniausiai naudojamas *sulfidinis* ir *rūgščių-šarmų* katijonų grupavimo metodai. Sisteminė katijonų analizė sulfidiniu metodu yra tikslesnė nei analizė rūgščių-šarmų metodu. Tačiau dėl vandenilio sulfido, naudojamo sulfidiniame metode, didelio toksiškumo, plačiau yra naudojamas rūgščių-šarmų grupavimo metodas.

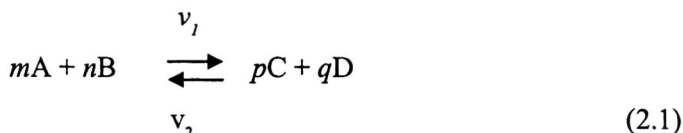


2

CHEMINĖS ANALIZĖS TEORIJS PAGRINDAI

2.1. Cheminė pusiausvyra

Dauguma cheminių reakcijų, naudojamų cheminėje analizėje, vyksta tirpaluose. Tai *neutralizacijos, kompleksinių junginių ir nuosėdų susidarymo bei oksidacijos – redukcijos reakcijos*. Kiekviena cheminė reakcija gali būti apibūdinama termodinamiškai ir kinetiškai. Cheminės analizės metu daugelis sąveikaujančių medžiagų pasiekia pusiausvyrą būseną, vadinamą *chemine pusiausvyra*. Pavyzdžiui,



čia m, n, p, q – stecheometriniai koeficientai; A, B – reaguojančios medžiagos; C, D – reakcijos produktai.

Tokia cheminė reakcija, vykstanti tiesiogine ar atgaline eiga, vadinama *pusiausvyrąja* reakcija. Pusiausvyros metu reaguojančiųjų medžiagų ir reakcijos produktų koncentracijos nebekinta, nes tiesioginė ir atgalinė reakcijos vyksta vienodais greičiais, $v_1 = v_2$. Pagal veikiančiųjų masių dėsnį:

$$v_1 = k_1 \cdot c_A^m \cdot c_B^n \quad (2.2)$$

$$v_2 = k_2 \cdot c_C^p \cdot c_D^q \quad (2.3)$$

$$k_1 \cdot c_A^m \cdot c_B^n = k_2 \cdot c_C^p \cdot c_D^q \quad (2.4)$$

arba:

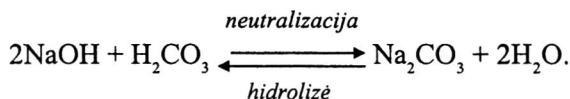
$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_C^p \cdot c_D^q}{c_A^m \cdot c_B^n} \quad (2.5)$$

čia K – *cheminės pusiausvyros konstanta*. Ji lygi reakcijos produktų molinių koncentracijų c sandaugai, padalintai iš reaguojančiųjų medžiagų molinių koncentracijų sandaugos.

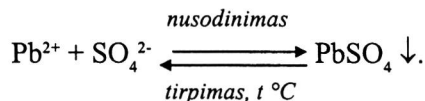
Medžiagų koncentracijos pusiausvyros metu yra vadinamos *pusiausvyrosiomis koncentracijomis*. Kaip ir reakcijos greičio konstantos k_1 ir k_2 , pusiausvyros konstanta K nepriklauso nuo reaguojančių medžiagų koncentracijos, bet priklauso nuo temperatūros ir reaguojančių medžiagų rūšies. Kiekvieną temperatūrą atitinka tam tikra reakcijos pusiausvyros konstantos vertė. Cheminę pusiausvyrą galima vadinti *dinamine pusiausvyra*, nes kintant išorinėms sąlygoms, slėgiui, temperatūrai, koncentracijai, pusiausvyra yra suardoma. Sistemoje vyksta pakitimai, kol reakcija vėl pasiekia pusiausvyrą būseną naujomis sąlygomis.

Cheminės analizės metu gali vykti įvairios pusiausvyrosios reakcijos.

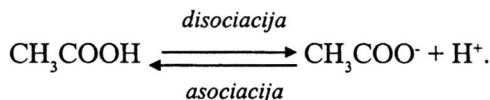
1. Neutralizacijos ir hidrolizės reakcijos:



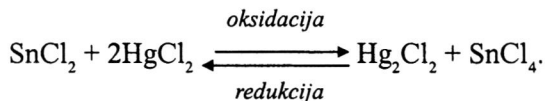
1. Nuosėdų susidarymo ir jų tirpimo reakcijos:



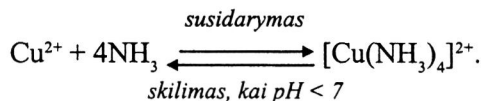
2. Disociacijos ir asociacijos reakcijos:



3. Oksidacijos ir redukcijos reakcijos:



4. Kompleksinių jonų susidarymo ir skilimo reakcijos:



2.2. Stiprieji elektrolitai ir jų aktyvumas

Veikiančiųjų masių dėsnio išraiška tinka tik idealiems, neelektrolitų ir silpnųjų elektrolitų, tirpalams. Beveik visos tirpios druskos, kai kurios rūgštys ir bazės yra stiprieji elektrolitai ir jų disociacijos laipsniai gana dideli. *Debajus* ir *Hiukelis* (1923m.) nustatė, kad stipriųjų elektrolitų tirpaluose veikia tarpjoninės jėgos. Aplink jonus susidaro gana stiprus elektrinis laukas, kuris veikia gretimus jonus. Kiekvienas teigiamasis jonas

atsistumia nuo to paties krūvio ženklo jono ir traukia neigiamąjį. Tuo pačiu kiekvienas neigiamasis jonas yra apsuptas teigiamųjų jonų. Taigi aplink kiekvieną joną tirpale, veikiant elektrostatinei sąveikai, susidaro *joninė atmosfera*, kuri trukdo jonams judėti tirpale. Kuo didesnė yra elektrolito koncentracija, tuo stipriau veikia jonų elektriniai krūviai. Elektrostatinė sąveika pasireiškia netgi praskiestuose stipriųjų elektrolitų tirpaluose. Joninė atmosfera, trukdanti jonų judėjimui, sumažina jų cheminį aktyvumą, todėl apie bendrąjį jonų veikimą negalima spręsti iš jų koncentracijos tirpale.

Atliekant tikslūs skaičiavimus, vietoj pusiausvyrosios jonų koncentracijos naudojamas *jonų aktyvumas*. *Jonų aktyvumas* a , arba efektyvioji koncentracija, yra koncentracijos funkcija, priklausanti nuo medžiagos prigimties ir tirpalo joninės jėgos. Bet kurio jono aktyvumas lygus to jono *aktyvumo koeficiento* γ ir jo molinės koncentracijos c sandaugai:

$$a = \gamma \times c. \quad (2.6)$$

Aktyvumo koeficientas yra medžiagos aktyvumo ir jos koncentracijos tirpale santykis:

$$\gamma = \frac{a}{c}. \quad (2.7)$$

Jis apibūdina realiųjų tirpalų savybių nuokrypį nuo idealiųjų. Be galo praskiestuose tirpaluose $\gamma = 1$, todėl jonų aktyvumas atitinka jų molinę koncentraciją: $a = c$.

Veikiančiųjų masių dėsnį, tinkantį silpniesiems elektrolitams, galima pritaikyti stipriųjų elektrolitų tirpalams. Taikant šį dėsnį stipriųjų elektrolitų tirpalams, vietoje jonų koncentracijos c , cheminės pusiausvyros konstantos K (2.5) lygtyje naudojamas jonų aktyvumas a :

$$K = \frac{a_C^p \cdot a_D^q}{a_A^m \cdot a_B^n}. \quad (2.8)$$

Silpnasis elektrolitas $K_m A_n$ disocijuoja silpnai:



Pusiausvyros konstantą šiam disociacijos procesui galima užrašyti lygtimi:

$$K = \frac{c_{K^{n+}}^m \cdot c_{A^{m-}}^n}{c_{K_m A_n}}. \quad (2.10)$$

Nustatant pusiausvyros konstantą, kai reakcijoje dalyvauja stiprusis elektrolitas, naudotume (skirtingai nei silpnajam elektrolitui) ne koncentracijas, o aktyvumus:

$$K = \frac{a_{K^{n+}}^m \cdot a_{A^{m-}}^n}{a_{K_m A_n}}. \quad (2.11)$$

K vadinama *tikrąja* arba *termodinamine cheminės pusiausvyros* arba *elektrolitinės disociacijos konstanta*. Kuo didesnė K vertė, tuo labiau disociacijos pusiausvyra perstumta disocijavusių jonų pusėn. Jeigu tirpale yra įvairių elektrolitų jonų, tai jų aktyvumo koeficientai priklauso nuo visų jonų rūšių, valentingumo ir koncentracijos.

Visų tirpale esančių jonų elektrosstatinės sąveikos matas yra *tirpalo joninė jėga* I .

$$I = 0,5 \sum_{j=1}^n c_j z_j^2; \quad (2.12)$$

čia c_j – atskirų tirpale esančių jonų koncentracija, mol/l; z_j – atskirų jonų krūviai.

Tirpaluose tarp joninės jėgos ir aktyvumo koeficiento yra ryšys. Didėjant tirpalo joninei jėgai, aktyvumo koeficientai mažėja (2.1 lentelė).

2.1 lentelė. Įvairių krūvių jonų aktyvumo koeficientai

Joninė jėga I	Aktyvumo koeficientas γ			
	Vienakrūviai jonai	Dvikrūviai jonai	Trikrūviai jonai	Keturkrūviai jonai
0,001	0,96	0,86	0,73	0,56
0,005	0,92	0,72	0,51	0,30
0,01	0,90	0,63	0,39	0,19
0,05	0,81	0,44	0,15	0,04
0,1	0,78	0,33	0,08	0,01

Aktyvumo koeficiento vertė taip pat priklauso nuo jono krūvio: jam didėjant aktyvumo koeficiento vertė mažėja.

Praskiestuose tirpaluose, kurių joninė jėga $I \leq 0,01$, aktyvumo koeficientą galima apskaičiuoti pagal šią lygtį:

$$\lg \gamma = -0,5 z^2 \sqrt{I}. \quad (2.13)$$

Vidutinio praskiedimo tirpaluose, kurių $0,5 > I > 0,01$, aktyvumo koeficientui skaičiuoti taikoma lygtis:

$$\lg \gamma = \frac{-0,5 z^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}. \quad (2.14)$$

2.1 pavyzdys. Reikia apskaičiuoti tirpalo, kuriame yra 0,005 mol/l $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ir 0,01 mol/l $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ druskų, joninę jėgą.

Sprendimas. Skaičiavimui naudojame (2.12) lygtį:

$$I = 0,5 (0,005 \times 2^2 + 2 \times 0,005 \times 1^2 + 2 \times 0,01 \times 3^2 + 3 \times 0,01 \times 2^2) = 0,03 \text{ mol/l}.$$

2.2 pavyzdys. Reikia apskaičiuoti jonų aktyvumo koeficientus ir jonų aktyvumą 0,005 mol/l ZnCl_2 tirpale.

Sprendimas. Šio tirpalo joninė jėga apskaičiuojama pagal (2.12) lygtį:

$$I = 0,5 (0,005 \times 2^2 + 2 \times 0,005 \times 1^2) = 0,0015 \text{ mol/l}.$$

Kadangi ZnCl_2 tirpalo joninė jėga yra mažesnė už 0,01, tai druską sudarančių Zn^{2+} ir Cl^- jonų aktyvumo koeficientus apskaičiuojame pagal (2.18) lygtį:

$$\lg \gamma_{\text{Zn}^{2+}} = -0.5 \cdot 2^2 \sqrt{0.015} = -0.245,$$

$$\lg \gamma_{\text{Zn}^{2+}} = -0.245 = 1,755 = 0,755 \cdot 10^{-1},$$

$$\gamma_{\text{Zn}^{2+}} = 0,5689 \approx 0,57,$$

$$\lg \gamma_{\text{Cl}^-} = -0.5 \cdot 1^2 \sqrt{0.015} = -0.06125,$$

$$\gamma_{\text{Cl}^-} \approx 0.87.$$

Zn^{2+} ir Cl^- jonų aktyvumai apskaičiuojami pagal (2.6) lygtį:

$$a_{\text{Zn}^{2+}} = 0,57 \cdot 0,005 = 2,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l},$$

$$a_{\text{Cl}^-} = 2 \cdot 0,87 \cdot 0,005 = 8,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}.$$

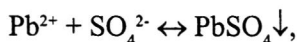
2.3. Cheminių reakcijų kryptis

Atlikdami cheminę analizę įvairias pusiausvyrias reakcijas galime nukreipti norima kryptimi. Įvairių reakcijų kryptys priklauso nuo kelių veiksnių:

- disociacijos,
- kompleksinių junginių susidarymo ir skilimo,
- nuosėdų susidarymo ir tirpumo konstantų verčių,
- oksidacijos–redukcijos potencialų ε verčių,
- temperatūros, tuo pačiu nuo sistemos (reakcijos) visuminės energijos (entalpijos)

ΔH ir Gibso energijos ΔG pokyčių.

Pavyzdžiui, PbSO_4 nuosėdos susidarys, jei pusiausvyroje reakcijoje švino ir sulfato jonų aktyvumų sandauga bus didesnė už PbSO_4 nuosėdų tirpumo sandaugą T_s .



$$a_{\text{Pb}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} > T_{s_{\text{PbSO}_4}} \text{ (šiuo atveju reakcijos kryptis tiesioginė } \rightarrow \text{)}.$$

Jeigu švino ir sulfato jonų aktyvumų sandauga bus lygi PbSO_4 nuosėdų tirpumo sandagai, reakcija bus pusiausvyroje būsenoje:

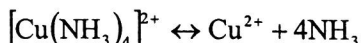
$$a_{\text{Pb}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} = T_{s_{\text{PbSO}_4}} \text{ (pusiausvyroje būsenoje)}.$$

Kai švino ir sulfato jonų aktyvumų sandauga bus mažesnė už PbSO_4 nuosėdų tirpumo sandaugą, vyks druskos tirpimas:

$$a_{\text{Pb}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} < T_{s_{\text{PbSO}_4}} \text{ (tirpimas, reakcijos kryptis atgalinė } \leftarrow \text{)}.$$

Panašiai pagal jonų aktyvumų sandaugą galima spręsti apie kompleksinio jono

patvarumą:



Kompleksinis jonas susidarys šios reakcijos metu ir bus patvarus, kai kompleksodario ir ligandų jonų aktyvumų sandauga bus didesnė už kompleksinio jono nepatvarumo konstantos vertę:

$$K_{\text{nep}}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 2,0 \cdot 10^{-13}, \quad a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a_{\text{NH}_3}^4 > 2 \times 10^{-13}.$$

Taip pat bet kuri oksidacijos-redukcijos reakcija, vykstanti cheminės analizės metu, įmanoma tik tada, kai oksidatoriaus potencialas yra didesnis (teigiamesnis) už reduktoriaus potencialą $\varepsilon_{\text{oks}}^o > \varepsilon_{\text{red}}^o$. Kuo šis potencialų skirtumas (Priedai. 6 lentelė) didesnis, tuo reakcija yra spartesnė. Šio tipo reakcijos plačiai naudojamos titrimetrinėje analizėje.

Cheminės reakcijos vyksta išsiskiriant šilumai (*egzoterminės*) arba sunaudojant šilumą (*endoterminės*). Tokių reakcijų vyksmo kryptis, taip pat pusiausvyros konstantos vertė, priklauso nuo temperatūros. Pusiausvyros konstantos K priklausomybė nuo temperatūros T , kai slėgis pastovus $p = \text{const}$, t.y. izobarinė reakcija, išreiškiama lygtimi:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}; \quad (2.15)$$

čia $\ln K$ – natūrinis pusiausvyros konstantos logaritmas; ΔH – entalpijos pokytis reakcijos metu; R – universalioji dujų konstanta; T – absoliučioji temperatūra.

Egzoterminių reakcijų metu sistemos entalpija mažėja, nes mažėja tos sistemos vidinė energija, todėl entalpijos pokytis yra neigiamas $\Delta H < 0$. Endoterminių reakcijų metu sistemos vidinė energija didėja, todėl entalpijos pokytis teigiamas $\Delta H > 0$.

Entalpija yra termodinaminės sistemos būsenos funkcija, lygi slėgio ir tūrio sandaugos $p \cdot \Delta V$ ir *vidinės energijos pokyčio* ΔU sumai:

$$\Delta H = p \cdot \Delta V + \Delta U. \quad (2.16)$$

Kitaip tariant, entalpija yra sistemos išorinės ir vidinės energijų suma, kuri dar vadinama *sistemos visumine energija*. Junginių susidarymo entalpijos standartinėmis sąlygomis (ΔH_{298}^o) randamos žinynuose. Žinant junginių susidarymo entalpijas standartinėmis sąlygomis, galima apskaičiuoti sistemos entalpiją:

$$\Delta H_{\text{reakc.}} = \sum \Delta H_{\text{reak.prod.}}^o - \sum \Delta H_{\text{reag.med.}}^o. \quad (2.17)$$

Iš (2.15) lygties matome, kad priklausomai nuo ΔH ženklo vertės ir jo dydžio, pusiausvyros konstantos vertė gali didėti ar mažėti.

Savaime gali vykti ne tik egzoterminės $\Delta H < 0$, bet ir endoterminės $\Delta H > 0$ reakcijos. Todėl entalpijos pokytis ΔH nepakankamai nusako reakcijos kryptį. Ta pati reakcija esant vienokiai temperatūrai vyksta tiesiogine ($\rightarrow$) kryptimi, esant kitokiai temperatūrai ji gali būti priešingos krypties ($\leftarrow$), t.y. vyks atbulinė reakcija. Cheminių reakcijų kryptį nusako sistemos laisvosios energijos pokytis. *Laisvoji energija* - tai vidinė jos dalis

(*laisvoji entalpija*), kuri duotomis sąlygomis gali būti paversta darbu. Ši energija, kai $p = \text{const}$, yra vadinama *Gibso energija* (G).

Tarp pusiausvyros konstantos ir standartinės *Gibso* energijos pokyčio (ΔG^0_{298}) yra ryšys:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K; \quad (2.18)$$

čia ΔG^0 – *Gibso* energijos pokytis standartinėmis sąlygomis.

Cheminė reakcija gali vykti tik tada, kai *Gibso* energija mažėja ($\Delta G^0 < 0$).

ΔG^0 dydis gali būti apskaičiuojamas panašiai kaip ir sistemos šiluminis efektas DH pagal lygtį:

$$\Delta G^0_{\text{reakc.}} = \sum \Delta G^0_{\text{reak.prod.}} - \sum \Delta G^0_{\text{reag.med.}} \quad (2.19)$$

Kuo neigiamesnis (standartinės *Gibso* energijos pokytis $\Delta G^0 < 0$), tuo reakcija vyksta lengviau. Kai $\Delta G^0 > 0$, procesas savaime nevyksta, tačiau pakeitus reakcijos sąlygas (pavyzdžiui, temperatūrą) galima priversti, kad jis vyktų. Kai $\Delta G^0 = 0$, sistema yra pusiausvyroje. Junginių susidarymo *Gibso* energijų (ΔG^0_{298}) vertės standartinėmis sąlygomis pateikiamos termodinaminiuose žinynuose.

2.4. Cheminių reakcijų greitis

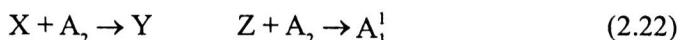
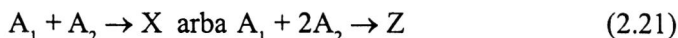
Cheminė termodinamika suteikia žinių apie pusiausvyrąją sistemos būseną, o tuo pačiu apie cheminės reakcijos vyksmo kryptį tam tikromis sąlygomis. Vadinasi, iš cheminės termodinamikos parametrų kitimo galima numatyti vyks ar nevyks viena ar kita cheminė reakcija. Įvairios cheminės reakcijos vyksta skirtingais greičiais. Cheminių reakcijų greitį bei veiksnus, nuo kurių jis priklauso, nagrinėja *cheminė kinetika*.

Cheminių reakcijų greičio nagrinėjimas priklauso nuo konkrečios reakcijos vyksmo mechanizmo. Dažnai reakcijos vyksta etapais, kai susidaro tarpiniai junginiai, kurie vėl reaguoja tarp savęs sudarydami galutinius reakcijos produktus. Dažniausiai reakcijos greitis nustatomas pagal tą reakciją, kuri vyksta lėčiausiai, nes kitos tarpinės reakcijos vyksta daug greičiau ir neriboja reakcijos greičio.

Pavyzdžiui, medžiaga A_1 reaguoja su medžiaga A_2 ir susidaro medžiaga



Galimos dvi lygiagrečios nuoseklių reakcijų vyksmo grandinės:



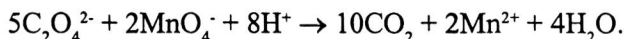
čia X, Y, Z - (2.20) reakcijos tarpiniai produktai.

Daugelyje reakcijų tarpiniai produktai yra mažai patvarūs, todėl jų aptikimas ir reakcijos mechanizmo nustatymas yra sunkus uždavinys. Dažniausiai reakcijoje dalyvauja 2 ar 3 dalelės, kadangi tikimybė vienu metu susidurti didesniai kiekiui dalelių

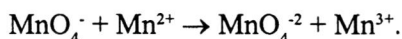
yra maža. Jei nustatyta, kokios elementariosios reakcijos ir kokia eilės tvarka vyksta, vadinasi, aiškus ir reakcijos mechanizmas.

Susidūrus dalelėms, ne visada tarp jų įvyksta cheminė reakcija. Reakcija įvyksta tada, kai tos dalelės turi pakankamai energijos. Mažiausia energija, reikalinga reakcijai vykti, vadinama *aktyvacijos energija* E_A .

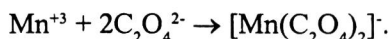
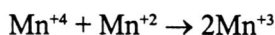
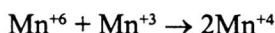
2.3 pavyzdys. Permanganometrijos metodas titrimetrinėje analizėje pagrįstas oksalato $C_2O_4^{2-}$ jonų sąveika su permanganato MnO_4^- jonais. Gana lėta reakcija vyksta rūgščioje terpėje:



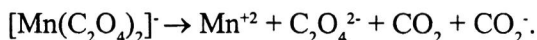
Ši reakcija žymiai pagreitinėja, jei tirpale yra Mn^{2+} jonų:



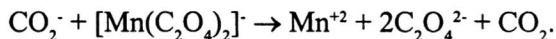
Toliau vyksta tarpinės reakcijos:



Tada prasideda lėta susidariusio kompleksinio jono skilimo reakcija, kuri lemia suminės reakcijos greitį:



Pagaliau vyksta galinė oksidacijos-redukcijos reakcija:



Dioksalomanganato (3+) kompleksinio jono suardymas vyksta lėčiausiai, todėl ši reakcija vadinama **greitį ribojančia reakcija**.

2.4.1. Reakcijos greitį lemiantys veiksniai

Cheminės reakcijos greitis nustatomas kaip reaguojančių medžiagų koncentracijų mažėjimo arba kaip reakcijos produktų koncentracijų didėjimo greitis. Pavyzdžiui, reakcijai



$$v = -\frac{dc_{A_1}}{dt} = -\frac{dc_{A_2}}{dt} = \frac{dc_x}{dt} \text{ mol/s.} \quad (2.25)$$

Kinetiniu požiūriu cheminės reakcijos greitis tiesiog proporcingas reaguojančiųjų medžiagų koncentracijų sandaugai (veikiančiųjų masių dėsnis):

$$v = k c_{A_1} \cdot c_{A_2}; \quad (2.26)$$

čia k – proporcingumo koeficientas arba *reakcijos greičio konstanta*; c_{A_1}, c_{A_2} – reaguojančiųjų medžiagų molinės koncentracijos.

Cheminės reakcijos greitis priklauso nuo medžiagų koncentracijų, katalizatorių bei temperatūros.

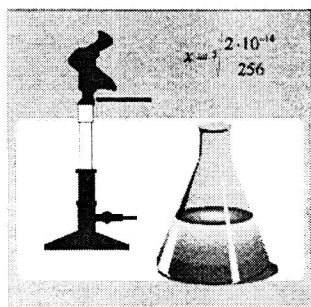
Katalizatorius yra medžiaga, kuri pagreitina cheminę reakciją, bet pati chemiškai nepakinta. Toks procesas, kai reakcija greitinama katalizatoriumi, vadinamas *katalize*. Manoma, kad katalizatoriai su reaguojančiomis medžiagomis sudaro tarpinius junginius. Naudojant katalizatorius reakcijos gali vykti esant mažesnėms aktyvacijos energijos vertėms.

Didelę įtaką reakcijos greičiui turi temperatūra. Didėjant temperatūrai, didėja dalelių, turinčių pakankamai energijos reakcijos vyksmui, skaičius. Matematiškai reakcijos greičio konstantos k priklausomybę nuo temperatūros T išreiškia *Arenijaus* lygtis:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}; \quad (2.27)$$

čia A – pastovus dydis duotai reakcijai, priklausantis nuo susiduriančių dalelių skaičiaus; E_A – aktyvacijos energija; R – universalioji dujų konstanta; e – natūrinio logaritmo pagrindas.

Naudojantis *Arenijaus* lygtimi, galima apskaičiuoti aktyvacijos energiją, prieš tai eksperimentiškai nustatius reakcijos greičio konstantos vertę skirtingose temperatūrose. Aktyvacijos energijos vertė dažniausiai būna nuo 40 iki 200 kJ/mol, o A vertės būna nuo 10^8 iki 10^{12} s^{-1} ribose. Todėl keliant temperatūrą 10°C , reakcijos greičio konstanta didėja 2 - 4 kartus.



3

PROTOLITINĖ PUSIAUSVYRA

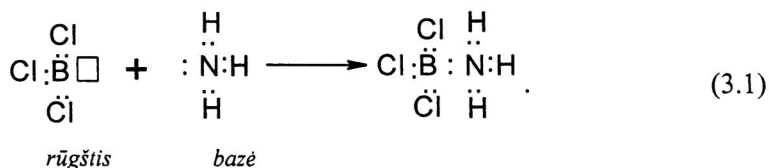
3.1. Rūgščių ir bazių teorija

1884 metais *Arenijus* pasiūlė klasikinę elektrolitinės disociacijos teoriją. Pagal šią teoriją *rūgštys* yra medžiagos, kurių disociacijos metu susidaro vandenilio jonai H^+ . *Bazės* yra medžiagos, kurių disociacijos metu susidaro hidroksido jonai HO^- .

1923 metais *Brionstedas* ir *Luiris* pasiūlė protolitinę rūgščių ir bazių teoriją, labiausiai tinkamą kiekybinės analizės metu vykstančioms reakcijoms paaiškinti. Pagal šią teoriją *rūgštys* yra medžiagos, galinčios duoti vieną ar keletą protonų H^+ kitam cheminiam junginiui. Vadinasi, rūgštys yra protonų donoriai. *Bazės* yra medžiagos, gebančios prijungti protonus iš kitų medžiagų, t.y. jų akceptorai.

Yra medžiagų, negalinčių duoti ar prijungti protonų, tačiau jų savybės yra panašios į protoninių rūgščių ir bazių savybes. Šios medžiagos yra vadinamos *aprotoninėmis rūgštimis* ir *bazėmis*. Aprotoninių rūgščių ir bazių teoriją aiškina *Liuisas*. Pagal *Liuisą* (1923 m.), *rūgštys* yra medžiagos, turinčios laisvas elektronines orbitales ir galinčios į jas priimti nepadalintas elektronų poras. Pagal šią teoriją *bazės* yra medžiagos, turinčios nepadalintas elektronų poras, kurios gali būti panaudotos cheminio ryšio sudarymui.

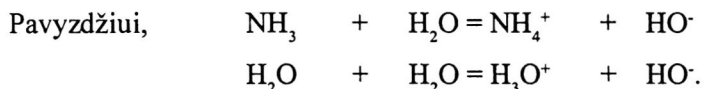
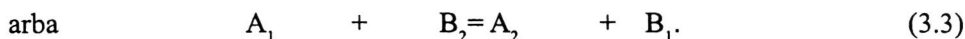
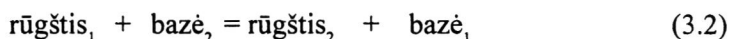
Reaguojant *Liuiso* rūgštims ir bazėms susidaro koordinacinis (donorinis–akceptorinis) ryšys:



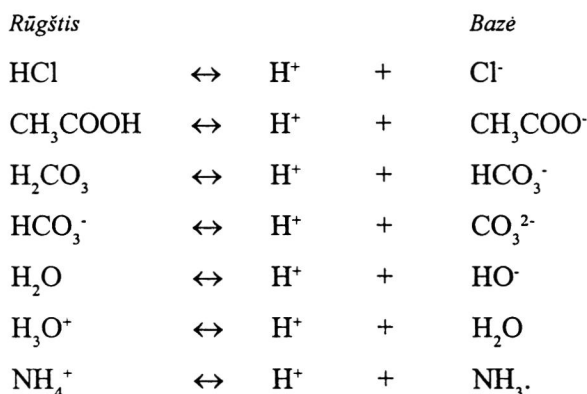
Pavyzdžiui, *Liuiso* rūgštys yra HCl , CH_3COOH , BCl_3 , $AlBr_3$ ir kt. Amoniakas, aminai, piridinas, alkoholiai, eteriai – *Liuiso* bazės. *Liuiso* teorija naudinga aiškinant kompleksinių junginių susidarymą, tačiau rūgščių savybes geriau aiškina *Brionstedo* protolitinė rūgščių ir bazių teorija.

3.1.1. Protolitai

Pagal *Brionstedą*, neutralizacijos reakcijose rūgščių protonai yra prijungiami bazių, o rūgštys, praradusios protoną, virsta bazėmis. Bazės, prijungdamos protonus, tampa rūgštimis. Kiekviena rūgštis turi konjuguatą bazę, kiekviena bazė turi konjuguatą rūgštį:



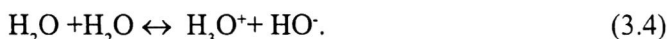
Vadinasi, visada turime porą medžiagų, susidedančių iš rūgšties ir atitinkamos bazės. Ši pora yra vadinama *rūgštine-bazine arba protolitinė pora*. Kiekvienas protolitinės poros komponentas vadinamas *protolitu*. Keletas protolitininių porų pavyzdžių:



Iš šių pavyzdžių matome, kad rūgštimis - protonų donorais - gali būti tiek neutralios molekulės, tiek ir jonai. Todėl kartais rūgštys skirstomos į molekulinės (HCl , CH_3COOH), katijonines (NH_4^+ , H_3O^+) ir anijonines (HCO_3^-). Bazės taip pat skirstomos į molekulinės (NH_3), anijonines (Cl^- , CH_3COO^-), kartais katijonines. Kai kurie protolitai gali pasižymėti tiek donorinėmis, tiek akceptorinėmis savybėmis (H_2O , HCO_3^-). Tokie protolitai, gebantys prijungti ir atiduoti protonus, vadinami *amfolitais*.

3.1.2. Vandens disociacija. Vandenilio jonų rodiklis

Pagrindinis tirpiklis, naudojamas cheminėje analizėje, yra vanduo. Vanduo yra silpnas elektros laidininkas, nes nežymiai disocijuoja pagal (3.4) lygtį:



Šis procesas vadinamas *autoprotolize*. Proceso metu viena vandens molekulė elgiai kaip rūgštis (protono donoras), kita kaip bazė (protono akceptorius). Autoprotolizės konstanta yra svarbi tirpiklio termodinaminė charakteristika. Ji gali būti užrašoma taip:

$$K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{HO}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}, \quad (3.5)$$

$$K \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2 = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{HO}^-}. \quad (3.6)$$

Kadangi tirpiklio aktyvumas duotojoje temperatūroje yra pastovus dydis, tai ir sandauga yra pastovi. Ji vadinama *vandens jonine sandauga* ir žymima K_w :

$$K_w = K_{\text{H}_2\text{O}} = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{HO}^-}. \quad (3.7)$$

Vandens disociacijos lygtį (3.4) galima užrašyti paprasčiau:



Pažymėtina, kad iš tikrųjų H^+ jonai vandeniniuose tirpaluose neegzistuoja. Žinoma, kad oksonio jonai H_3O^+ yra hidratuoti ir gali būti užrašomi taip: $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ arba H_9O_4^+ . Vis dėlto paprasčiau hidratuotą oksonio joną užrašyti kaip vandenilio joną. Tuomet (3.8) lygtį galime užrašyti vandens disociacijos konstantą:

$$K = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{HO}^-}}{c_{\text{H}_2\text{O}}} = 1,82 \cdot 10^{-16} \quad (3.9)$$

$$\text{arba} \quad K = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{HO}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = 1,82 \cdot 10^{-16}. \quad (3.10)$$

Vandens litre arba 1000 g (kadangi vandens tankis yra 1 g/ml, kai $T = 298 \text{ K}$) yra $\frac{1000\text{g}}{18\text{g/mol}} = 55,5$ moliai vandens. 25°C temperatūroje disocijuoja tik 10^{-7} molių vandens.

Vadinasi, (3.9) lygtį galima pertvarkyti taip

$$K \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} = c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{HO}^-} = 1,82 \cdot 10^{-16} \cdot 55,5 = 10^{-14} \quad (3.11)$$

$$\text{arba} \quad K_{\text{H}_2\text{O}} = K_w = c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{HO}^-} = 10^{-14}, \quad (3.12)$$

$$\text{arba} \quad K_{\text{H}_2\text{O}} = K_w = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{HO}^-} = 10^{-14}. \quad (3.13)$$

$K_{\text{H}_2\text{O}}$ vadinama *vandens disociacijos* arba *jonizacijos konstanta*. Vandens disociacija yra endoterminis procesas: $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}} = 56070 \text{ kJ/mol}$. Todėl didėjant temperatūrai daugiau vandens molekulių disocijuoja į jonus (3.1 lentelė).

3.1 lentelė. Vandens disociacijos konstantos verčių priklausomybė nuo temperatūros

Temperatūra, $^\circ\text{C}$	5	15	25	35	45	55
$K_w \times 10^{-14}$	0,185	0,451	1,008	2,089	4,018	7,296

Iš (3.4) ir (3.8) lygčių matome, kad disocijuojant vandeniui susidaro vienodas H^+ ir HO^- jonų skaičius.

$$\text{Todėl} \quad c_{H^+} = c_{HO^-} = \sqrt{K_w} = \sqrt{1,0 \cdot 10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mol/l}. \quad (3.14)$$

Bet kuriame vandeniniame tirpale visada yra H^+ ir HO^- jonų, nes vandens jonų sandauga yra pastovus dydis. Naudojant (3.12) lygtį galima apskaičiuoti vandenilio jonų koncentraciją, jei žinoma oksonio jonų koncentracija, ir atvirkščiai:

$$c_{H^+} = \frac{10^{-14}}{c_{HO^-}} \quad \text{arba} \quad a_{H^+} = \frac{10^{-14}}{a_{HO^-}}. \quad (3.15)$$

Vandeninių tirpalų rūgštingumą ir šarmingumą patogiau išreikšti ne H^+ ir HO^- jonų koncentracijomis, bet šių jonų koncentracijų neigiamais dešimtainiais logaritmais pH ir pOH:

$$pH = -\lg c_{H^+} \quad \text{arba} \quad pH = -\lg a_{H^+}; \quad (3.16)$$

$$\text{analogiškai:} \quad pOH = -\lg c_{HO^-} \quad \text{arba} \quad pOH = -\lg a_{HO^-}; \quad (3.17)$$

čia pH – vandenilio jonų rodiklis; pOH – hidroksido jonų rodiklis.

Atlikę (3.12) lygties logaritmavimą gauname:

$$\lg c_{H^+} + \lg c_{HO^-} = \lg 10^{-14} = -14 \quad (3.18)$$

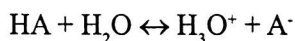
$$\text{arba} \quad pH + pOH = 14. \quad (3.19)$$

3.2. Pusiausvyra vandeniniuose rūgščių ir bazių tirpaluose

Stipriosios rūgštys ir bazės vandeniniuose tirpaluose disocijuoja į jonus visiškai. Tuo tarpu silpnosios rūgštys ir bazės vandeniniuose tirpaluose disocijuoja nedaug.

3.2.1. Vienprotonės rūgštys ir bazės

Stipriųjų rūgščių ir bazių disocijacijos konstantų vertės yra didesnės už 10. Pavyzdžiui, stipriosioms rūgštims (HA) disocijacijos konstantą galima užrašyti taip:



$$\text{arba paprasčiau:} \quad HA \leftrightarrow H^+ + A^-. \quad (3.20)$$

$$K_A = \frac{c_{H^+} \cdot c_{A^-}}{c_{HA}} > 10 \quad (3.21)$$

Stipriosioms rūgštims priskiriamos HCl, HBr, HI, HClO₄, HNO₃, HMnO₄, (H₂SO₄ pirma disocijacijos pakopa) ir kt. Šiose rūgštyse protolitinė pusiausvyra perstumta į

dešinę, todėl H^+ arba H_3O^+ jonų koncentracija yra lygi rūgšties molinei koncentracijai. Todėl $c_{H^+} = c_{H_3O^+} = c_{HA} = c_r$.

3.1 pavyzdys. Reikia apskaičiuoti 0,01 mol/l HCl tirpalo vandenilio jonų rodiklio pH vertę.

Sprendimas. Užrašome HCl rūgšties disociacijos lygtį:



$$c_{H^+} = c_{HCl} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l.}$$

Apskaičiuojame vandenilio jonų rodiklį pagal (3.16) lygtį:

$$pH = -\lg 1 \cdot 10^{-2} = 2.$$

Stipriosioms bazėms (B) disociacijos konstanta užrašoma taip:



$$K_B = \frac{c_{BH^+} \cdot c_{HO^-}}{c_B} > 10 \quad (3.23)$$

Stipriosios bazės - tai NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$ vandeniniai tirpalai. Stipriųjų bazių tirpaluose pusiausvyra taip pat visiškai perstumta dešinėn. Todėl

$$c_{HO^-} = c_{BOH} = c_b.$$

3.2 pavyzdys. Reikia apskaičiuoti 0,01 mol/l NaOH tirpalo vandenilio jonų rodiklio pH vertę.

Sprendimas. NaOH disocijuoja į jonus pagal lygtį:



$$c_{HO^-} = c_{NaOH} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l.}$$

Hidroksido jonų rodiklį apskaičiuojame pagal (3.17) lygtį:

$$pOH = -\lg 1 \cdot 10^{-2} = 2.$$

Vandenilio jonų rodiklį apskaičiuojame pagal (3.19) lygtį:

$$pH = 14 - pOH = 14 - 2 = 12.$$

Silpnosios rūgštys ir bazės nevisiškai disocijuoja vandeniniuose tirpaluose, todėl jų disociacijos konstantų vertės daug mažesnės už 10. Silpnajai rūgščiai HA disocijuojant, vandenilio jonai susidaro dėl rūgšties ir dėl vandens disociacijos. Tačiau vandens disociacijos metu susidaro be galo mažas ($\sim 10^{-7}$ mol/l) vandenilio jonų kiekis, todėl vandens disociacijos galime nepaisyti. Silpnoji rūgštis disocijuoja pagal lygtį:



Todėl sakysime, kad $c_{\text{H}^+} = c_{\text{A}^-}$. (3.25)

Nedisocijavusių rūgšties HA molekulių koncentracija bus:

$$c_{\text{HA}} = c_{\text{HA}} - c_{\text{H}^+} \quad (3.26)$$

(3.25) ir (3.26) lygtis įrašome į disocijacijos konstantos (3.21) lygtį:

$$K_{\text{HA}} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} = \frac{c_{\text{H}^+}^2}{c_{\text{HA}} - c_{\text{H}^+}} \quad (3.27)$$

arba $c_{\text{H}^+}^2 = K_{\text{HA}} \cdot c_{\text{HA}} - K_{\text{HA}} \cdot c_{\text{H}^+} = K_{\text{HA}} (c_{\text{HA}} - c_{\text{H}^+})$, (3.28)

$$c_{\text{H}^+} = \sqrt{K_{\text{HA}} (c_{\text{HA}} - c_{\text{H}^+})} \quad (3.29)$$

Silpnosios rūgštys disocijuoja nedaug, todėl galime daryti prielaidą, kad vandenilio jonų koncentracija yra nepalyginamai mažesnė už rūgšties koncentraciją $c_{\text{H}^+} \ll c_{\text{HA}}$. Tada (3.29) lygtis tampa daug paprastesnė:

$$c_{\text{H}^+} = \sqrt{K_{\text{HA}} \cdot c_{\text{HA}}}$$

arba $c_{\text{H}^+} = \sqrt{K_r \cdot c_r}$ (3.30)

arba $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_r - \frac{1}{2} \lg c_r$; (3.31)

čia $\text{p}K_r = -\lg K_r$

3.3 pavyzdys. Apskaičiuoti 0,01 mol/l acto (etano) rūgšties tirpalo pH vertę.

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}.$$

Sprendimas. Pagal (3.30) lygtį apskaičiuojame vandenilio jonų koncentraciją:

$$c_{\text{H}^+} = \sqrt{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-2}} = \sqrt{17,4 \cdot 10^{-8}} = 4,17 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l},$$

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{H}^+} = -\lg 4,17 \cdot 10^{-4} = 4 - \lg 4,17 = 4 - 0,62 = 3,38.$$

Silpnųjų rūgščių *disocijacijos laipsnis* α , kuris parodo, kiek rūgšties molekulių disocijavę į jonus, gali būti apskaičiuotas pagal *Ostvaldo praskiedimo dėsnį*:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{HA}}}{c_{\text{HA}}}} \quad (3.32)$$

3.4 pavyzdys. Reikia apskaičiuoti 0,01 mol/l koncentracijos CH_3COOH disocijacijos laipsnį α .

Sprendimas. Apskaičiuojame CH_3COOH disocijacijos laipsnį α pagal (3.32) lygtį:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}} = \sqrt{\frac{1,74 \cdot 10^{-5}}{1 \cdot 10^{-2}}} = \sqrt{17,4 \cdot 10^{-4}} = 4,17 \cdot 10^{-2} \text{ arba } 4,17 \, \%.$$

Panašiai apskaičiuojama hidroksido jonų koncentracija ir vandenilio jonų rodiklis pH silpnųjų bazių vandeniniuose tirpaluose:



Todėl sakykime, kad $c_{\text{BH}^+} = c_{\text{HO}^-}$; (3.34)

$$K_B = \frac{c_{\text{BH}^+} \cdot c_{\text{HO}^-}}{c_B} = \frac{c_{\text{HO}^-}^2}{c_B - c_{\text{HO}^-}} \quad (3.35)$$

Tačiau silpnosiose bazėse $c_{\text{HO}^-} \ll c_B$, todėl $c_B - c_{\text{HO}^-} \approx c_B$. Vadinas,

$$c_{\text{HO}^-}^2 = K_B \cdot c_B$$

arba
$$c_{\text{HO}^-} = \sqrt{K_B \cdot c_B}, \quad (3.36)$$

$$\text{pOH} = -\lg c_{\text{HO}^-} = \frac{1}{2} \text{p}K_B - \frac{1}{2} \lg c_B, \quad (3.37)$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_B + \frac{1}{2} \lg c_B; \quad (3.38)$$

čia $\text{p}K_B = -\lg K_B$.

Vandenilio jonų koncentracija c_{H^+} taip pat gali būti apskaičiuojama pagal vandens joninės sandaugos (3.12) lygtį:

$$c_{\text{H}^+} = \frac{10^{-14}}{c_{\text{HO}^-}} = \frac{10^{-14}}{\sqrt{K_B \cdot c_B}} \quad (3.39)$$

3.5 pavyzdys. Reikia apskaičiuoti 0,01 mol/l koncentracijos vandeninio amoniako tirpalo, kai $K_{\text{NH}_3} = 1,76 \cdot 10^{-5}$, pH vertę.

Sprendimas. Šiame tirpale egzistuoja pusiausvyra.



Pagal (3.36) lygtį apskaičiuojame hidroksido jonų koncentraciją:

$$c_{\text{HO}^-} = \sqrt{K_{\text{NH}_3} \cdot c_{\text{NH}_3}} = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-2}} = 4,19 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}.$$

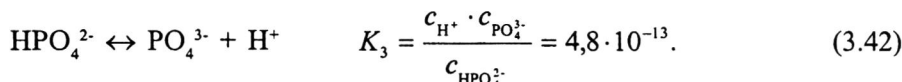
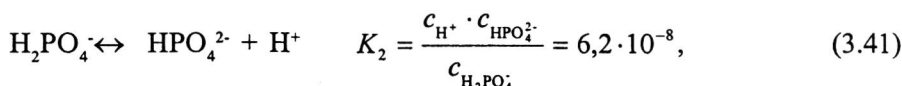
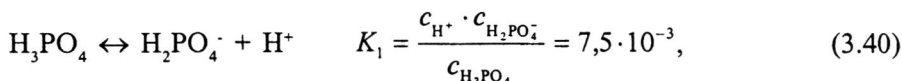
Pagal (3.37) lygtį apskaičiuojame hidroksido jonų rodiklį:

$$\text{pOH} = -\lg c_{\text{HO}^-} = -\lg 4,19 \cdot 10^{-4} = 4 - \lg 4,19 = 4 - 0,62 = 3,38,$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3,38 = 10,62.$$

3.2.2. Poliprotinės rūgštys ir bazės

Poliprotinės rūgštys ir bazės disocijuoja pakopomis. Kiekvienos pakopos disocijacijos konstantų vertės yra labai skirtingos, pavyzdžiui, ortofosfato rūgščiai:



Disocijacijos konstantų vertės rodo, kad antroji ir trečioji disocijacijos pakopos beveik nevyksta, nes $K_1 : K_2 : K_3 \approx 1 : 10^{-5} : 10^{-10}$. Vadinasi, apskaičiuojant poliprotinei rūgščiai pH vertę pakanka įvertinti pirmąją disocijacijos konstantą. c_{H^+} koncentracija gana tiksliai apskaičiuojama pagal (3.30) lygtį:

$$c_{\text{H}^+} = \sqrt{K_1^1 \cdot c_r};$$

čia $K_1^1 = K_1$ (I pakopai).

3.6 pavyzdys. Reikia apskaičiuoti 0,1 mol/l koncentracijos H_3PO_4 tirpalo pH vertę.

Sprendimas. Apskaičiuojame vandenilio jonų koncentraciją pagal (3.30) lygtį:

$$c_{\text{H}^+} = \sqrt{K_{\text{H}_3\text{PO}_4}^1 \cdot c_{\text{H}_3\text{PO}_4}} = \sqrt{7,5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1} = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l},$$

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{H}^+} = -\lg 2,7 \cdot 10^{-2} = 2 - \lg 2,7 = 2 - 0,43 = 1,57.$$

Panašiai disocijuoja poliprotinės bazės, pavyzdžiui, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, diazanas (hidrazinas) N_2H_4 ir kt. Jų pirmosios pakopos disocijacijos konstantų vertės K_1 daug didesnės už II pakopos disocijacijos konstantų vertes K_2 . Pavyzdžiui, $\text{Pb}(\text{OH})_2$:

$$K_1 = 8,71 \cdot 10^{-4} \gg K_2 = 1,51 \cdot 10^{-8}.$$

Tokių bazių c_{HO^-} koncentracija gali būti apskaičiuota pagal (3.36) lygtį, naudojama silpnosioms (vienprotonėms) bazėms:

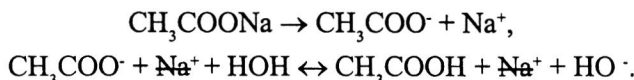
$$c_{\text{HO}^-} = \sqrt{K_B^{-1} \cdot c_B};$$

čia $K_B^{-1} = K_1$ yra bazės pirmosios disociacijos pakopos konstanta.

3.3. Vandeniniai druskų tirpalai

Daugelis druskų vandenyje hidrolizuoja, todėl vandeniniai druskų tirpalai yra rūgštūs ar šarminiai. Druskos vandeninio tirpalo terpės pH lemia druskos, kuri hidrolizuoja, sudėtis. Druskų hidrolizė gali būti 3 tipų.

1. Druskos, sudarytos iš silpnosios rūgšties anijono ir stipriosios bazės katijono, pavyzdžiui, CH_3COONa , vandeninio tirpalo terpė yra šarminė, $\text{pH} > 7$. Ši druska hidrolizuoja:



Vyksta CH_3COO^- anijono hidrolizė, todėl bendruoju atveju susidaro HA silpna rūgštis, o tirpalo terpė dėl HO^- jonų pertekliaus yra šarminė $\text{pH} > 7$. Bendruoju atveju



čia A^- silpnos rūgšties anijonas.

Pusiausvyros konstanta šiai reakcijai yra

$$K = \frac{c_{\text{HA}} \cdot c_{\text{HO}^-}}{c_{\text{HOH}} \cdot c_{\text{A}^-}} \quad (3.44)$$

arba

$$K \cdot c_{\text{HOH}} = \frac{c_{\text{HA}} \cdot c_{\text{HO}^-}}{c_{\text{A}^-}}. \quad (3.45)$$

Dydis K $c_{\text{H}_2\text{O}}$ yra vadinamas *hidrolizės konstanta* ir žymimas K_h , todėl (3.45) tampa

$$K_h = \frac{c_{\text{HA}} \cdot c_{\text{HO}^-}}{c_{\text{A}^-}}. \quad (3.46)$$

Šioje lygtyje $c_{\text{H}_2\text{O}}$ galime išreikšti per vandens joninės sandaugos lygtį: $c_{\text{HO}^-} = \frac{K_w}{c_{\text{H}^+}}$.

Šią išraišką įrašome į (3.46) lygtį:

$$\frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-} \cdot c_{\text{H}^+}} = \frac{1}{K_{\text{HA}}}, \quad (3.47)$$

tada

$$K_h = \frac{c_{\text{HA}} \cdot K_w}{c_{\text{A}^-} \cdot c_{\text{H}^+}}, \quad (3.48)$$

todėl

$$K_h = \frac{K_w}{K_{HA}} \quad (3.49)$$

Iš (3.46) ir (3.49) lygčių gauname lygybę:

$$\frac{K_w}{K_{HA}} = \frac{c_{HA} \cdot c_{HO^-}}{c_A} \quad (3.50)$$

Iš (3.43) lygties matome, kad hidrolizės metu susidaro viena rūgšties HA molekulė ir vienas HO^- jonas, todėl jų koncentracijos yra lygios $c_{HA} = c_{HO^-}$. Be to, hidrolizės metu susidariusi silpna rūgštis HA disocijuoja nežymiai, todėl anijono A^- koncentracija priklauso tik nuo druskos koncentracijos c_{dr} . Vadinas, (3.50) lygtį galime užrašyti taip:

$$\frac{K_w}{K_r} = \frac{c_{HO^-}^2}{c_{dr}} \quad (3.51)$$

arba

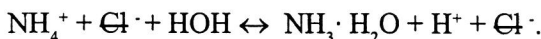
$$c_{HO^-} = \sqrt{\frac{K_w \cdot c_{dr}}{K_r}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot c_{dr}}{K_r}} \quad (3.52)$$

Atlikę pastarosios lygties logaritmovimą gauname:

$$pOH = 7 - \frac{1}{2}pK_r - \frac{1}{2}\lg c_{dr}, \quad (3.53)$$

$$pH = 14 - pOH = 7 + \frac{1}{2}pK_r + \frac{1}{2}\lg c_{dr}. \quad (3.54)$$

2. Druskos, sudarytos iš silpnosios bazės katijono ir stipriosios rūgšties anijono, pavyzdžiui, NH_4Cl , vandeninio tirpalo terpė yra rūgšti $pH < 7$. Ši druska hidrolizuoja:



Vyksta NH_4^+ katijono hidrolizė, todėl dėl H^+ jonų pertekliaus terpė yra rūgšti $pH < 7$. Vandenilio jonų koncentracijos apskaičiavimui gautume analogišką (3.52) lygtį:

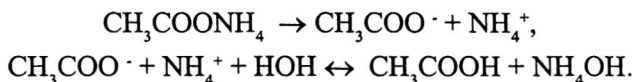
$$c_{H^+} = \sqrt{\frac{K_w \cdot c_{dr}}{K_b}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot c_{dr}}{K_b}} \quad (3.55)$$

arba

$$pH = 7 - \frac{1}{2}pK_b - \frac{1}{2}\lg c_{dr}. \quad (3.56)$$

3. Druskos, sudarytos iš silpnosios bazės katijono bei silpnosios rūgšties anijono, pavyzdžiui, CH_3COONH_4 , hidrolizuoja sudarydamos silpnąsias rūgštis ir silpnąsias bases. Tokių druskų vandeninių tirpalų terpė dažniausiai yra neutrali. Tirpalo terpės pH priklausys nuo to, kurio iš susidariusių (rūgšties ar šarmo) disocijacijos laipsnis yra

didesnis. $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ druska hidrolizuoja taip:



Hidrolizės konstanta K_h lygi:

$$K_h = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot c_{\text{NH}_4\text{OH}}}{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot c_{\text{NH}_4^+}} = \frac{K_w}{K_r \cdot K_b}. \quad (3.57)$$

Iš druskos hidrolizės lygties matome, kad $c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = c_{\text{NH}_4\text{OH}}$ ir $c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = c_{\text{NH}_4^+} = c_{dr}$. Todėl (3.57) lygtis tampa tokia:

$$\frac{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}^2}{c_{dr}^2} = \frac{K_w}{K_r \cdot K_b}, \quad (3.58)$$

bet

$$c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{K_r} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{dr}}{K_r}. \quad (3.59)$$

(3.59) lygtį įrašę į (3.58) lygtį, gauname:

$$\frac{c_{\text{H}^+}^2 \cdot c_{dr}^2}{K_r^2 \cdot c_{dr}^2} = \frac{K_w}{K_r \cdot K_b}, \quad (3.60)$$

iš čia

$$c_{\text{H}^+} = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_r}{K_b \cdot K_r}} = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_r}{K_b}}. \quad (3.61)$$

Atlikę (3.61) lygties logaritmvimą, gauname:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{p}K_r - \frac{1}{2}\text{p}K_b. \quad (3.62)$$

Druskos, sudarytos iš stipriosios rūgšties anijono ir stipriosios bazės katijono, nesihidrolizuoja, todėl jų vandeninių tirpalų terpė yra neutrali $\text{pH} \approx 7$, pavyzdžiui, KCl , NaCl , NaNO_3 , K_2SO_4 ir kt.

3.7 pavyzdys. Reikia apskaičiuoti vandeninio 0,01 mol/l natrio acetato druskos tirpalo pH vertę. $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Sprendimas. Įrašę žinomus dydžius į (3.54) lygtį, gauname:

$$\text{p}K_r = -\lg K_r = -\lg 1,8 \cdot 10^{-5} = 5 - \lg 1,8 = 5 - 0,25 = 4,75,$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 4,75 + \frac{1}{2} \cdot \lg 0,01 = 7 + 2,37 + 0,002 = 9,375.$$

3.8 pavyzdys. Reikia apskaičiuoti 0,01 mol/l vandeninio amonio chlorido druskos tirpalo pH vertę. $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

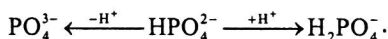
Sprendimas. Įrašę žinomus dydžius į (3.56) lygtį, gauname:

$$pK_b = -\lg K_b = -\lg 1,8 \cdot 10^{-5} = 5 - \lg 1,8 = 5 - 0,25 = 4,75,$$

$$pH = 7 - \frac{1}{2} \cdot 4,75 - \frac{1}{2} \cdot \lg 0,01 = 7 - 2,37 - 0,002 = 4,625.$$

3.4. Amfolitų tirpalai

Junginiai, galintys reaguoti dvejopai, t.y. kaip silpnosios rūgštys arba kaip silpnosios bazės, vadinami *amfolitais*. Dažniausiai tai iš dalies neutralizuotų poliprotonių rūgščių druskos, pavyzdžiui, KH_2PO_4 , NaHCO_3 , NaHSO_3 , NaHC_2O_4 ir kt. Tokie amfolitai gali prijungti bei atiduoti protonus, pavyzdžiui, HPO_4^{2-} :



Įvairioms H_2PO_4^- amfolito disocijacijos pakopoms galima parašyti šias lygtis:

$$\text{H}_3\text{PO}_4 \leftrightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+ \quad K_1 = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{c_{\text{H}_3\text{PO}_4}}, \quad (3.63)$$

$$\text{H}_2\text{PO}_4^- \leftrightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+ \quad K_2 = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{HPO}_4^{2-}}}{c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}, \quad (3.64)$$

$$\text{HPO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+ \quad K_3 = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{PO}_4^{3-}}}{c_{\text{HPO}_4^{2-}}}, \quad (3.65)$$

$$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HO}^- + \text{H}^+ \quad K_w = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{HO}^-}}{c_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (3.66)$$

Vandenilio jonų koncentracija c_{H^+} gali būti išreikšta c_{H^+} suma, gauta disocijuojant amfolitui H_2PO_4^- ir H_2O , atėmus protono netekusios H_3PO_4 koncentraciją:

$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} + c_{\text{HO}^-} - c_{\text{H}_3\text{PO}_4}. \quad (3.67)$$

Koncentraciją $c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$ pakeitus santykiu $\frac{K_2 \cdot c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{c_{\text{H}^+}}$, o c_{HO^-} santykiu $\frac{K_w}{c_{\text{H}^+}}$ ir $c_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ santykiu $\frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{K_1}$, gauname lygtį vandenilio jonų koncentracijai apskaičiuoti:

$$c_{\text{H}^+} = K_2 \frac{c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{c_{\text{H}^+}} + \frac{K_w}{c_{\text{H}^+}} - \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{K_1}. \quad (3.68)$$

Matematiškai ją pertvarkę, gauname:

$$c_{\text{H}^+} = \sqrt{\frac{K_1(K_2 c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} + K_w)}{K_1 + c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}}. \quad (3.69)$$

(3.69) lygtis yra vandenilio jonų koncentracijos skaičiavimo amfolitams lygtis, kurioje yra du nežinomieji c_{H^+} ir $c_{H_2PO_4^-} \cdot c_{H_3PO_4}$ jonų koncentraciją prilyginus pradinei amfolito koncentracijai c_a , (3.69) lygtis pertvarkoma taip:

$$c_{H^+} = \sqrt{\frac{K_1(K_2 \cdot c_a + K_w)}{K_1 + c_a}}. \quad (3.70)$$

(3.70) lygtis gali būti supaprastinta taikant šias prielaidas: $K_w \ll K_2 \times c_a$ ir $c_a \gg K_1$. Todėl

$$c_{H^+} \cong \sqrt{K_1 \cdot K_2} \quad (3.71)$$

arba
$$pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2}. \quad (3.72)$$

(3.69) ir (3.72) lygtys galioja amfolitams su tam tikromis prielaidomis ir nepriklauso nuo amfolito koncentracijos c_a . Tačiau skaičiuojant c_{H^+} jonų koncentraciją $c_{HPO_4^{2-}}$ amfolitui reikia įvertinti, kad PO_4^{3-} jonai susidaro H_3PO_4 trečiosios disociacijos pakopos metu, o HPO_4^{2-} jonai - antrosios pakopos metu. Todėl lygtis (3.70) tampa

$$c_{H^+} = \sqrt{\frac{K_2(K_3 \cdot c_a + K_w)}{K_2 + c_a}} \quad (3.73)$$

arba
$$pH = \frac{pK_2 + pK_3}{2}. \quad (3.74)$$

3.9 pavyzdys. Reikia apskaičiuoti 0,1 mol/l $NaHCO_3$ tirpalo vandenilio jonų koncentraciją c_{H^+} ir tirpalo pH. Disociacijos konstantų K_1 ir K_2 vertes randame lentelėje (Priedai. 3 lentelė).

Sprendimas. Apskaičiuojame pagal (3.71) lygtį:

$$c_{H^+} = \sqrt{K_1 \cdot K_2} = \sqrt{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 4,8 \cdot 10^{-11}} = 4,64 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l},$$

$$pH = -\lg c_{H^+} = -\lg 4,64 \cdot 10^{-9} = 9 - 0,66 = 8,54.$$

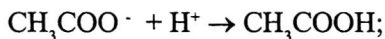
3.5. Buferiniai tirpalai

3.5.1. Buferinio tirpalo veikimo esmė ir panaudojimas

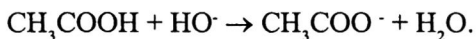
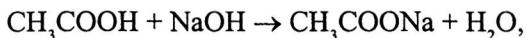
Tirpalai, kuriuos praskiedžiant ar pridėdant į juos nedidelius kiekius stipriųjų rūgščių ar šarmų nekeičia terpės pH, vadinami *buferiniais*. Jie gaminami iš silpnųjų rūgščių

arba silpnųjų bazių ir jų druskų. Pavyzdžiui, acetatinis buferinis tirpalas, sudarytas iš acto (etano) rūgšties bei natrio acetato (etanoato), $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$. Jo veikimas aiškinamas taip:

- pridėjus į šį buferinį tirpalą nedidelį kiekį stipriosios rūgšties, pavyzdžiui, HCl , vyksta reakcija, kurios metu susidaro silpnoji rūgštis CH_3COOH ir druska NaCl :



- pridėjus į buferinį tirpalą nedidelį kiekį stipriosios bazės, pavyzdžiui, NaOH , reakcijoje dalyvauja kitas komponentas, būtent CH_3COOH , ir susidaro druska CH_3COONa ir vanduo H_2O :



Abiem atvejais gaunamos tos pačios medžiagos (CH_3COOH ir CH_3COONa), iš kurių ir yra sudarytas acetatinis buferinis tirpalas, todėl tirpalo terpė nekinta.

Kartais buferiniai tirpalai gaunami iš dviejų druskų, pavyzdžiui, neutralios ir rūgščios ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) ar dviejų rūgščių druskų ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$).

Buferiniai tirpalai plačiai naudojami cheminėje analizėje jonų atpažinimo bei atskyrimo reakcijose. Pavyzdžiui, amoniakinis buferinis tirpalas, kurio pH 9,2, naudojamas visiškam aliuminio jonų Al^{3+} nusodinimui aliuminio hidroksido pavidale, nes $\text{Al}(\text{OH})_3$, esant šiam buferiniam tirpalui, nebetirpsta amoniako pertekliuje. Cinko Zn^{2+} jonai visiškai nusodinami ZnS pavidalo, pridėjus į tirpalą formiatinio buferinio tirpalo, kurio pH 3,7.

Acetatinis buferinis tirpalas, kurio pH 4,7, naudojamas Ba^{2+} jonų atpažinimui ir atskyrimui BaCrO_4 druskos pavidalo.

Buferiniai tirpalai naudojami ir kiekybinėje analizėje. Pavyzdžiui, acetatinis buferinis tirpalas yra naudojamas aliuminio kiekybinei analizei kompleksonu III (trilonu B), nes tik kai tirpalo terpės pH 4,7, gaunamas stabilus aliuminio trilonato tirpalas.

3.2 lentelė. Dažniausiai cheminėje analizėje naudojami buferiniai tirpalai

Eil.Nr.	Buferinis tirpalas	Sudėtis, komponentų koncentracija 1 mol/l	pH vertė
1	Formiatinis	$\text{HCOOH} + \text{HCOONa}$	3,7
2	Acetatinis	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$	4,7
	Fosfatinis	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$	6,8
4	Amoniakinis	$\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$	9,2

3.5.2. Buferinių tirpalų pH skaičiavimai

Šiame skyriuje pateikiami acetatinio, amoniakinio ir karbonatinio buferinių tirpalų pH skaičiavimo pavyzdžiai.

Acetatinis buferinis tirpalas, sudarytas iš silpnosios rūgšties ir jos druskos, pavyzdžiui, $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$. CH_3COOH disocijuoja ne visiškai:



Rūgšties disocijacijos konstanta yra

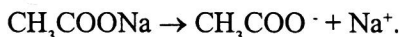
$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot c_{\text{H}^+}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

arba

$$c_{\text{H}^+} = \frac{K_r \cdot c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}; \quad (3.75)$$

čia $K_r = K_{\text{CH}_3\text{COOH}}$.

Druska disocijuoja:



CH_3COO^- jonų kiekis, gautas disocijuojant rūgščiai, yra be galo mažas lyginant su kiekiu, gautu disocijuojant druskai, todėl $c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = c_{\text{druskos}} = c_{\text{dr}}$. Iš čia:

$$c_{\text{H}^+} = K_r \frac{c_r}{c_{\text{dr}}}. \quad (3.76)$$

Atlikę (3.76) lygties logaritmovimą gauname:

$$\text{pH} = \text{p}K_r - \lg \frac{c_r}{c_{\text{dr}}}; \quad (3.77)$$

čia $\text{p}K_r = -\lg K_r$; $\text{p}K_r$ – rūgšties disocijacijos konstantos rodiklis.

Amoniakinis buferinis tirpalas, sudarytas iš silpnosios bazės ir jos druskos, pavyzdžiui, $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$. NH_4OH , disocijuoja ne visiškai:



$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{c_{\text{NH}_4^+} \cdot c_{\text{HO}^-}}{c_{\text{NH}_4\text{OH}}},$$

arba

$$c_{\text{HO}^-} = \frac{K_b \cdot c_{\text{NH}_4\text{OH}}}{c_{\text{NH}_4^+}}. \quad (3.78)$$

$c_{\text{NH}_4^+} \approx c_{\text{dr}}$, nes druska disocijuoja visiškai, o NH_4^+ jonų kiekis disocijavus NH_4OH yra labai mažas.



$$c_{\text{HO}^-} = K_b \frac{c_b}{c_{dr}}. \quad (3.79)$$

Atlikę (3.79) lygties logaritmovimą, gauname:

$$\text{pOH} = \text{p}K_b - \lg \frac{c_b}{c_{dr}} \quad (3.80)$$

$$\text{arba} \quad \text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg \frac{c_b}{c_{dr}}; \quad (3.81)$$

čia $\text{p}K_b = -\lg K_b$; $\text{p}K_b$ – bazės disocijacijos konstantos rodiklis.

Karbonatinis buferinis tirpalas, sudarytas iš rūgščiosios ir normaliosios druskos mišinio, pavyzdžiui, $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$. Vandenilio karbonato HCO_3^- jono koncentraciją galima prilyginti rūgščios druskos NaHCO_3 , o karbonato CO_3^{2-} jono koncentraciją – neutralios druskos Na_2CO_3 koncentracijai. Antroji karbonato rūgšties disocijacijos konstanta yra:

$$K_2 = K_{\text{HCO}_3^-} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{CO}_3^{2-}}}{c_{\text{HCO}_3^-}} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{c_{\text{NaHCO}_3}} \quad (3.82)$$

arba

$$c_{\text{H}^+} = \frac{K_{\text{HCO}_3^-} \cdot c_{\text{NaHCO}_3}}{c_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}. \quad (3.83)$$

Kai rūgščios ir normalios druskų koncentracijos yra vienodos $c_{\text{NaHCO}_3} = c_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$, tai lygtis (3.83) tampa tokia:

$$c_{\text{H}^+} = K_{\text{HCO}_3^-}. \quad (3.84)$$

3.3 lentelė. Lygtys įvairių tirpalų pH skaičiavimams

Eil.Nr.	Tirpalo tipas	pH skaičiavimo lygtys
1	2	3
Stipriųjų elektrolitų tirpalai		
1	Stipri vienbazė rūgštis $\text{HA} \rightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$	$c_{\text{H}^+} = c_r$ $\text{pH} = -\lg c_r$
2	Stipri daugiabazė rūgštis $\text{H}_n\text{A} \rightarrow n\text{H}^+ + \text{A}^{n-}$	$c_{\text{H}^+} = n \cdot c_r$ $\text{pH} = -\lg n \cdot c_r$
3	Stipri monobazė $\text{MeOH} \rightarrow \text{Me}^+ + \text{HO}^-$	$c_{\text{HO}^-} = c_b$ $\text{pH} = 14 + \lg c_b$

1	2	3
Silpnųjų elektrolitų tirpalai		
4	Silpna vienbazė rūgštis $HX \rightarrow H^+ + X^-$	$c_{H^+} = \sqrt{K_r \cdot c_r}$
5	Silpna daugiabazė rūgštis $H_n X \rightarrow H^+ + H_{n-1} X^- (K' \text{ rūgštis})$	$pH = \frac{1}{2} pK'_r - \frac{1}{2} \lg c_r$
6	Silpna monobazė $BOH \rightarrow B^+ + HO^-$	$c_{HO^-} = \sqrt{K_b \cdot c_b}$ $pH = 14 - \frac{1}{2} pK_b + \frac{1}{2} \lg c_b$
Besihidrolizuojančiųjų druskų tirpalai		
7	Druska, sudaryta iš silpnos rūgšties ir stiprios bazės (MeX) $X^- + H_2O \leftrightarrow HX + HO^-$	$pOH = 7 - \frac{1}{2} pK_r - \frac{1}{2} \lg c_{dr}$ $pH = 7 + \frac{1}{2} pK_r + \frac{1}{2} \lg c_{dr}$
8	Druska, sudaryta iš silpnos bazės ir stiprios rūgšties (BA) $B^+ + H_2O \leftrightarrow BOH + H^+$	$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \lg c_{dr}$
9	Druska, sudaryta iš silpnos bazės ir silpnos druskos $B^+ + X^- \leftrightarrow BOH + HX$	$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_r - \frac{1}{2} \lg K_b$
Amfolitų tirpalai		
10	$HPO_4^{2-} + H^+ \leftrightarrow H_2PO_4^-$ $HPO_4^{2-} \leftrightarrow PO_4^{3-} + H^+$	$c_{H^+} = \sqrt{K_1 \cdot K_2}$ $pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2}$
Buferiniai tirpalai		
11	Tirpalas, sudarytas iš silpnosios rūgšties ir jos druskos ($HX + MeX$)	$pH = pK_r - \lg \frac{c_r}{c_{dr}}$
12	Tirpalas, sudarytas iš silpnosios bazės ir jos druskos ($BOH + BX$)	$pH = 14 - pK_b + \lg \frac{c_b}{c_{dr}}$

3.5.3. Buferinė talpa

Buferinio tirpalo geba išlaikyti pastovią pH vertę vadinama *buferine talpa*. Buferinė talpa apibūdinama stipriosios rūgšties ar stipriosios bazės molių kiekiu, kurį reikia pridėti į vieną litrą buferinio tirpalo, kad jo pH pasikeistų vienetu.

Matematiškai buferinė talpa Π lygi koncentracijos išvestinei:

$$\Pi = \frac{dx}{dpH}; \quad (3.82)$$

čia dx - įpiltos stipriosios rūgšties ar stipriosios bazės koncentracija, lygi atitinkamo buferinio tirpalo komponento pokyčiui.

Buferinė talpa tuo didesnė, kuo didesnė jį sudarančių komponentų koncentracija. Buferinė tirpalo talpa taip pat priklauso nuo jį sudarančių komponentų santykio.

3.10 pavyzdys. Reikia apskaičiuoti buferinę talpą tirpalo, sudaryto iš 0,1 molio CH_3COOH ir 0,1 molio CH_3COONa .

Sprendimas. Tirpalo pH skaičiuojame pagal (3.77) lygtį.
 $pK_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 4,75$.

$$pH = pK_r - \lg \frac{c_r}{c_{dr}} = 4,75 - \lg \frac{0,1}{0,1} = 4,75.$$

Jeigu į buferinį acetatinį tirpalą pridedama NaOH , kad pH padidėtų vienetu, tai tada tirpalo pH bus 5,75. Įrašome žinomus dydžius į (3.77) lygtį:

$$5,75 = 4,75 - \lg \frac{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{c_{\text{CH}_3\text{COONa}}}.$$

Matematiškai pertvarkę šią lygtį, gauname:

$$1,00 = \lg \frac{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{c_{\text{CH}_3\text{COONa}}}$$

arba

$$\lg \frac{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = 10.$$

Suminė acto rūgšties ir natrio acetato koncentracija prieš pridedant NaOH yra:

$$c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,1 + 0,1 = 0,2 \text{ moliai.}$$

Sprendžiant dvi paskutines lygtis pagal $c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ gauname:

$$c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \frac{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{10} = 0,2$$

arba

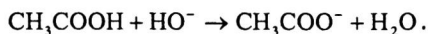
$$\frac{10c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{10} = 0,2 \text{ mol.}$$

Išsprendę šią lygtį gauname, kad $c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 0,18$ mol/lių.

Vadinasi, pridėjus natrio šarmo, acetato jonų kiekis tirpale padidėja:

$$0,18 \text{ mol} - 0,1 \text{ mol} = 0,08 \text{ mol}.$$

Šią išvadą galima paaiškinti reakcijos lygtimi, iš kurios matyti, kad įpylus į acto rūgšties tirpalą šarmo, susidaro acetato anijonai, t.y. padidėja acetato jonų koncentracija:



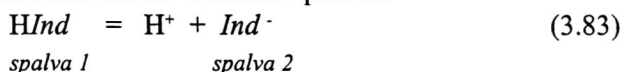
Apskaičiuojame stipriosios bazės NaOH mollių kiekį, kurį įpylus, buferinio tirpalo pH padidėja vienetu:

$$0,08 \text{ mol} \cdot c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \times \frac{1 \text{ mol} \cdot c_{\text{HO}^-}}{1 \text{ mol} \cdot c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} = 0,08 \text{ mol NaOH} / (1 \cdot \text{pH}).$$

Išnagrinėto buferinio tirpalo buferinė talpa yra $0,08 \text{ mol}/(1 \cdot \text{pH})$.

3.6. Rūgštiniai baziniai indikatoriai

Rūgštiniai baziniai indikatoriai keičia savo spalvą priklausomai nuo tirpalo rūgštingumo pH. Paprastai šie indikatoriai - tai silpnosios organinės rūgštys, kurių rūgštinė forma yra vienokios, o šarminė forma - kitokios spalvos:



čia HInd – indikatoriaus nedisocijuota molekulė; Ind^- - indikatoriaus anijonas.

(3.83) lygčiai galioja veikiančiųjų masių dėsnis.

$$K_{\text{HInd}} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{Ind}^-}}{c_{\text{HInd}}} \quad (3.84)$$

K_{HInd} yra vadinama *indikatoriaus disocijacijos konstanta*. Pertvarkius (3.84) lygtį, gauname:

$$\frac{K_{\text{HInd}}}{c_{\text{H}^+}} = \frac{c_{\text{Ind}^-}}{c_{\text{HInd}}} \quad (3.85)$$

Atlikę lygties logaritmovimą, gauname:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HInd}} + \lg \frac{c_{\text{Ind}^-}}{c_{\text{HInd}}} \quad (3.86)$$

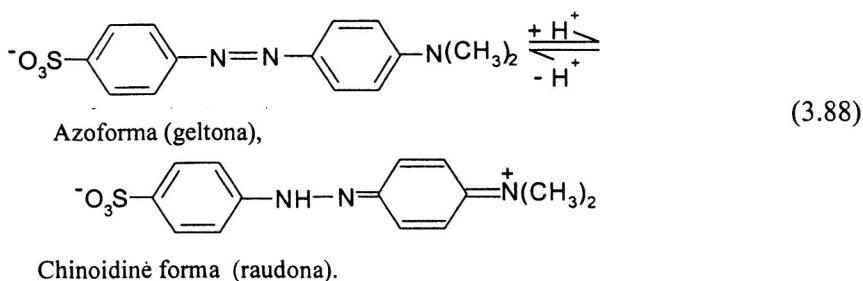
Pavyzdžiui, nagrinėjame rūgštiniam-baziniam titravimui dažniausiai naudojamą indikatorių – *metiloranžinį*. Jo rūgštinė nedisocijuota HInd forma yra raudona, o šarminė disocijuota Ind^- forma yra geltona. Vadinasi, indikatoriaus spalva kinta priklausomai nuo jo molekulių disocijacijos laipsnio $\frac{c_{\text{Ind}^-}}{c_{\text{HInd}}}$, kuris priklauso nuo c_{H^+} arba, tiksliau, nuo

tirpalo pH vertės ((3.85) lygtis). Žmogaus akis sugeba pastebėti spalvotame tirpale kitos spalvos pasirodymą, jei šios spalvos dalelių koncentracija tirpale viršys 10 % bendro spalvotų dalelių skaičiaus. Vadinasi, santykis $\frac{c_{Ind^-}}{c_{HInd}}$ keičiasi nuo $\frac{1}{10}$ iki $\frac{10}{1}$, t.y. esant santykiui $\frac{c_{Ind^-}}{c_{HInd}} \geq 10$ vyrauja disocijuota forma, todėl tirpalo spalva bus geltona, o kai $\frac{c_{Ind^-}}{c_{HInd}} \leq 0,1$, tirpalas yra raudonas. Intervale $10 \geq \frac{c_{Ind^-}}{c_{HInd}} \geq 0,1$ metiloranžinio spalva bus oranžinė, t.y. tarpinė spalva.

pH intervalas, kuriame indikatorius keičia savo spalvą, vadinamas *indikatoriaus intervalu* (ΔpH). Įrašę ribines $\frac{c_{Ind^-}}{c_{HInd}}$ santykio vertes į (3.86) lygtį, gauname indikatoriaus intervalo skaičiavimo lygtį:

$$\Delta pH = pK_{HInd} + \lg \frac{c_{Ind^-}}{c_{HInd}} = pK_{HInd} \pm 1. \quad (3.87)$$

Iš (3.87) lygties matome, kad indikatoriaus intervalas yra $\Delta pH \pm 1$, kurio veikimo ribos yra apytiksliai du vienetai ir kuris priklauso nuo pK_{HInd} . Indikatorius spalvą keičia rūgščioje terpėje, jei $pK_{HInd} < 7$ ir, priešingai, jei $pK_{HInd} > 7$ – indikatorius spalvą keičia šarminėje terpėje. Indikatoriaus metiloranžinio veikimo sritis arba pH intervalas yra 3,1 – 4,4. Šio indikatoriaus struktūra priklausomai nuo terpės pH kinta taip:



Sumaišius keletą indikatorių, galima gauti *universalų* indikatorių, kuris nuosekliai keičia spalvas plačiame pH intervale.

Kartais rūgštiniais-baziniais indikatoriais gali būti naudojamos silpnosios organinės bazės.

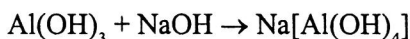
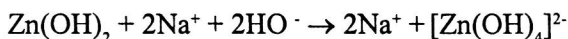
3.4 lentelėje pateikiami kai kurie cheminėje analizėje naudojami rūgštiniai-baziniai indikatoriai, jų koncentracijos ir pH intervalas, kuriame indikatorius keičia spalvą.

3.4 lentelė. Rūgštiniai-baziniai indikatoriai

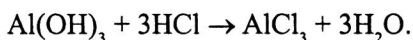
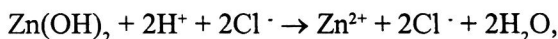
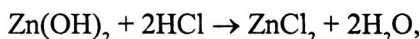
Eil. Nr.	Indikatorius	Koncentracija, %	Spalvos pokytis	pH intervalas
1	Alizarino raudonasis	0,1	Geltona-raudona	3,7-4,2
2	Azo violetinis	0,5	Geltona-violetinė	11,0-13,0
3	Benzilo oranžinis	0,01	Raudona-geltona	1,9-3,3
4	Bromkrezolio žaliasis	4	Geltona-mėlyna	3,8-5,4
5	Bromtimolio mėlynas	4	Geltona-mėlyna	6,0-7,6
6	Indofenolis	0,02	Raudona-mėlyna	7,1-9,1
7	Malachitas žaliasis	0,1	Geltona-žalia	0,0-2,0
8	Metiloranžinis	0,04	Raudona-geltona	3,1-4,4
9	Metilraudonasis	0,1	Raudona-geltona	4,4-6,2
10	Metilvioletinis	0,1	Geltona-violetinė	0,15-3,2
11	Fenolftaleinas	0,1	Bespalvė-raudona	8,2-9,8
12	Timolftaleinas	0,1	Bespalvė-mėlyna	9,3-10,5

3.7. Amfoteriniai hidroksidai ir jų panaudojimas cheminėje analizėje

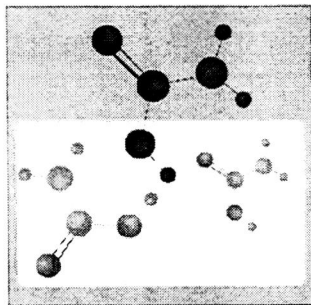
Amfoteriniai junginiai pasižymi rūgštinėmis ir bazinėmis savybėmis. Cheminėje analizėje naudojami amfoteriniai hidroksidai: $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ir kt. Šie amfoteriniai hidroksidai tirpsta šarmuose. Pagal šią savybę juos galima atskirti nuo kitų, nes, pavyzdžiui, V ir VI analitinių grupių hidroksidai $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ir kiti šarmuose netirpsta.



Amfoteriniams hidroksidams tirpstant rūgštyse, susidaro atitinkamų metalų katijonai, pavyzdžiui:



Amfoteriniai hidroksidai nusodinami tik esant tam tikroms sąlygoms, t.y. pH vertėms. Pavyzdžiui, amfoterinis $\text{Al}(\text{OH})_3$ hidroksidas susidaro tik $5 \leq \text{pH} \leq 10$ intervale.

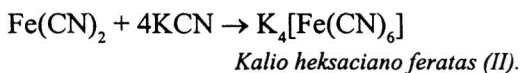
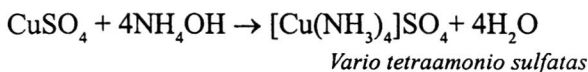


4

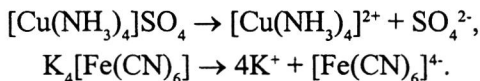
KOMPLEKSINIAI JUNGINIAI CHEMINĖJE ANALIZĖJE

4. 1. Kompleksiniai junginiai ir jų stabilumas

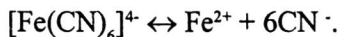
Cheminėje analizėje dažnai naudojamos dvigubosios ir kompleksinės druskos. Kompleksinės druskos yra kelių druskų ar junginių reakcijos produktas:



Kompleksinės druskos tirpaluose disocijuoja į paprastus ir kompleksinius katijonus ar anijonus:



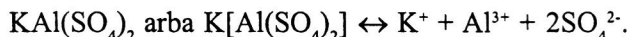
Pirmoji kompleksinių druskų disocijacijos pakopa vyksta kaip stipriųjų elektrolitų, tačiau antroji pakopa vyksta ne iki galo, jos metu ardoma kompleksinio jono vidinė sfera:



Šio pusiausvyros proceso disocijacijos konstanta vadinama *kompleksinio jono nepatvarumo konstanta* K_n :

$$K_n = \frac{c_{\text{Fe}^{2+}} \cdot c_{\text{CN}^-}^6}{c_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}}. \quad (4.1)$$

Kuo K_n vertė mažesnė, tuo kompleksinis jonas yra patvaresnis. Kompleksiniai jonai, kurių K_n labai didelė, vandeniniuose tirpaluose visiškai suskyla į kompleksodarį ir ligandus. Todėl ir dvigubosios druskos (pavyzdžiui, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$), kurios tirpale disocijuoja į pavienius jonus, gali būti įvardintos kaip labai nepatvarūs kompleksiniai junginiai:



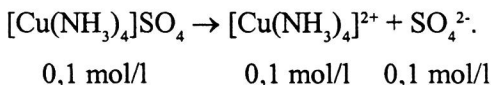
Dydis, atvirkščias kompleksinio jono napatvarumo konstantai K_n , yra vadinamas kompleksinio jono patvarumo konstanta:

$$\beta = K_{pat} = \frac{1}{K_n} = \frac{c_{[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}}}{c_{\text{Fe}^{2+}} \cdot c_{\text{CN}^-}^6}. \quad (4.2)$$

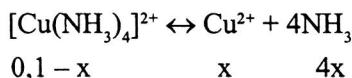
Kompleksinio jono patvarumo dydis yra svarbus analizinėje praktikoje. Pagal kompleksinio jono napatvarumo konstantos dydį nustatomos kompleksodario ir ligandų koncentracijos tirpale.

4.1 pavyzdys. Reikia apskaičiuoti kompleksodario Cu^{2+} jonų bei ligandų NH_3 koncentracijas 0,1 mol/l $[\text{Cu(NH}_3)_4]\text{SO}_4$ druskos tirpale, jei $K_n = 2 \cdot 10^{-13}$.

Sprendimas. Kai kompleksinė druska visiškai disocijuoja, tai koncentracijos bus šios:



Kompleksinis jonas $[\text{Cu(NH}_3)_4]^{2+}$ disocijuoja ne visiškai, todėl:



$$K_n = \frac{c_{\text{Cu}^{2+}} \cdot (c_{\text{NH}_3})^4}{c_{[\text{Cu(NH}_3)_4]^{2+}}} = \frac{x \cdot (4x)^4}{0,1 - x} = 2,0 \cdot 10^{-13};$$

x vertė lyginant su 0,1 yra be galo maža, todėl $0,1 - x \approx 0,1$, ir ši lygtis tampa:

$$\frac{x \cdot (4x)^4}{0,1} = 2,0 \cdot 10^{-13}$$

arba matematiškai pertvarkius:

$$256 x^5 = 2 \cdot 10^{-14},$$

$$x = \sqrt[5]{\frac{2 \cdot 10^{-14}}{256}},$$

atlikę šios lygties logaritmovimą gauname:

$$\lg x = \frac{\lg 2 + \lg 10^{-14} - \lg 256}{5} = -3,2144 = 4,7856,$$

$$x = 6,1 \cdot 10^{-4};$$

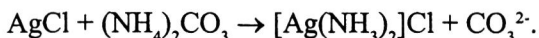
$$\text{arba} \quad c_{\text{Cu}^{2+}} = 6,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}; \quad c_{\text{NH}_3} = 2,44 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}.$$

4.2. Kompleksinių junginių panaudojimas cheminėje analizėje

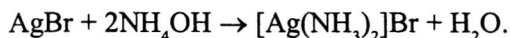
Cheminėje analizėje kompleksiniai junginiai panaudojami keliais atvejais.

1. Reakcijai trukdančių jonų pašalinimui ar maskavimui. Pavyzdžiui, jei tirpale yra Fe^{3+} jonų, tai jie trukdo NH_4SCN reagentu aptikti Co^{2+} jonus. Šiuo atveju į tirpalą pridėjus KF ar NaF , Fe^{3+} , jonai sujungiami į bespalvį $[\text{FeF}_6]^{3-}$ junginį, t.y. maskuojami ir nebetrukdo aptikti Co^{2+} joną NH_4SCN reagentu.

2. Sunkiai tirpstančių junginių ištirpinimui ir atskyrimui. Pavyzdžiui, jei mišinyje yra netirpūs sidabro halogenidai AgCl , AgBr , AgI , tai, pridėjus $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ir NH_4HCO_3 , ištirpsta tik AgCl :



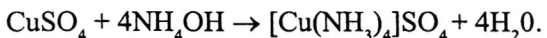
Nuosėdose lieka AgBr ir AgI druskos, į kurias pridėjus NH_4OH , ištirpsta AgBr :



Pagaliau AgI ištirpsta KCN tirpale:



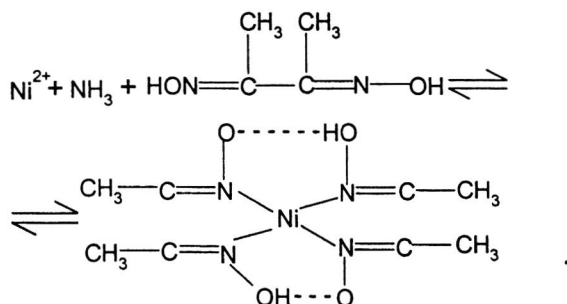
3. Jonams atpažinti, kartais paryškinti jų spalvą, pavyzdžiui:



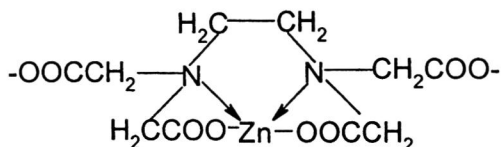
melsva spalva

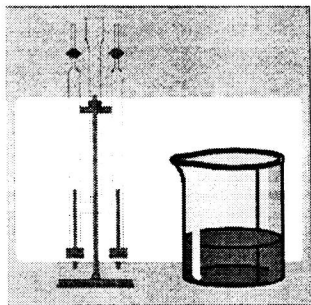
intensyviai mėlyna spalva

4. Organiniai reagentai taip pat naudojami jonų aptikimui ir atpažinimui. Paprastai tokios reakcijos yra labai atrankios, pavyzdžiui, Ni^{2+} radimas dimetilglioksimu:



Labai dažnai kiekybinėje analizėje naudojamas kompleksonas III (trilonas B) (dinatrioetilen-diaminotetraacetatas), kuris su dvikrūviais, trikrūviais ir keturkrūviais metalų kationais sudaro kompleksines druskas, pavyzdžiui:



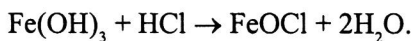


5

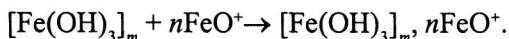
KOLOIDINIAI TIRPALAI

Tirpalai, kuriuose medžiagos yra pasiskirsčiusios jonais arba molekulėmis, vadinami *tikraisiais tirpalais*. Yra tirpalų, kuriuose ištirpintos medžiagos dalelės daug didesnės už jonus ar molekules, $10^{-5} \div 10^{-7}$ cm dydžio ir yra pakibusios tirpale. Tokie tirpalai yra vadinami *koloidiniais tirpalais* arba *zoliais*. Koloidinių tirpalų dalelės prasiskverbia pro cheminėje analizėje naudojamų įprastų filtrų poras ir tirpale ilgą laiką neiškrenta nuosėdomis. Koloidinių tirpalų stabilumą lemia dalelių elektrinis krūvis, kurį jos įgauna dėl kitų jonų adsorbcijos ant pastarųjų paviršiaus. Koloidinės dalelės, priklausomai nuo adsorbuotų jonų krūvio, gali turėti teigiamą ar neigiamą krūvį. Dėl vienodo krūvio koloidinės dalelės yra nutolusios vienos nuo kitų per tam tikrus atstumus, nesustambėja ir nenusėda ant indo dugno.

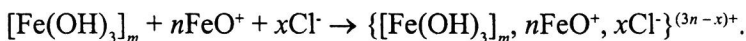
Koloidinė dalelė susideda iš mažai tirpios medžiagos *branduolio*, kuris ir yra apsuptas dvigubuoju skirtingo krūvio jonų elektros sluoksniu, todėl jos krūvis yra teigiamas ar neigiamas. Dažniausiai krūvio ženklą lemia pirmojo *adsorbcinio sluoksnio* jonų krūvis. Difuzinio sluoksnio jonai paverčia koloidinę dalelę į neutralią *micele*. Pavyzdžiui, virinant praskiestą FeCl_3 vandeninį tirpalą susidaro trivalentės geležies hidroksido $\text{Fe}(\text{OH})_3$ zolis. Iš pradžių dėl hidrolizės susidaro netirpūs $\text{Fe}(\text{OH})_3$ kristaliukai. Šių kristaliukų paviršiuje esančios $\text{Fe}(\text{OH})_3$ molekulės reaguoja su pasigaminusia HCl rūgštimi:



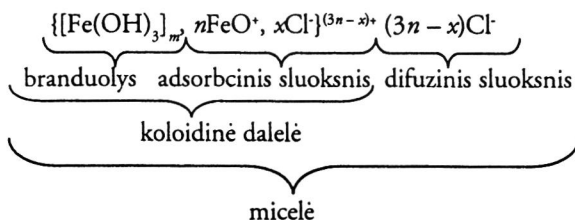
Geležies oksichloridas disocijuoja, sudarydamas FeO^+ jonus, kurie adsorbuojasi branduolio paviršiuje:



Ši teigiamą krūvį turinti dalelė pritraukia iš tirpalo priešingo krūvio Cl^- jonus ir sudaro vadinamąjį antrąjį *adsorbcinį jonų* sluoksnį. Tokia dalelė turi krūvį:



Kiti Cl^- jonai apsupa koloidinę dalelę, sudarydami *difuzinį sluoksnį*:



Koloidinių tirpalų stabilumas yra ribotas. Juose koloidinės dalelės stambėja, sulimpa į stambius agregatus. Šis stambėjimo procesas vadinamas *koaguliacija*, o išskritimas į nuosėdas – *sedimentacija*.

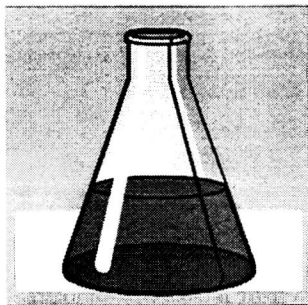
Koloidinių tirpalų koaguliaciją galima spartinti:

- šildant koloidinį tirpalą,
- pridėdant į tirpalą elektrolitų,
- koncentruojant koloidinį tirpalą ir kt.

Koloidinių tirpalų susidarymas cheminėje analizėje dažniausiai turi neigiamą reikšmę, nes tada būna sunku atlikti chemines operacijas. Nusodinant, filtruojant, centrifuguojant ar praplaunant nuosėdas, kurios gali sudaryti koloidinį tirpalą, reikia naudoti tokius metodus, kad jos lengvai atsiskirtų nuo tirpalo. Pavyzdžiui:

- nusodinama šildant ar pilant elektrolito,
- filtruojamos dar karštos nuosėdos,
- nuosėdos praplaunamos karštu vandeniu, į kurį dar pridėta netirpinančio nuosėdų elektrolito,
- elektrolitais dažnai vartojamos amonio druskos.

Kartais koloidinių dalelių susidarymas cheminėje analizėje turi teigiamą reikšmę, nes zolių spalvos būna ryškios ir padeda aptikti medžiagų pėdsakus. Pavyzdžiui, trivalentės geležies aptikimui panaudojamas Berlyno mėlynojo zolio susidarymas. Koloidinių dalelių adsorbcinės savybės panaudojamos kai kurių nuosėdų (pavyzdžiui, $\text{Mg}(\text{OH})_2$) matomumui pagerinti.



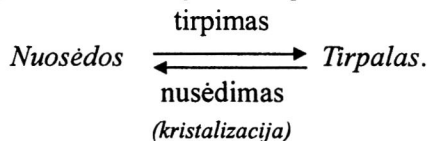
6

GRAVIMETRINĖ ANALIZĖ IR TIRPUMAS

6.1. Pusiausvyra heterogeninėse sistemose

Heterogeninės sistemos labai svarbios cheminėje analizėje. Nusodinimo reakcijos kokybinėje analizėje naudojamos daugelio jonų atpažinimui ir atskyrimui, o kiekybinėje cheminėje analizėje – šių medžiagų kiekybiniam nustatymui.

Visiškai netirpių medžiagų nėra, kadangi net labai mažai tirpios medžiagos įvairiuose tirpikliuose iš dalies tirpsta. Kietajai medžiagai tirpstant vandenyje vyksta hidratacijos, o kituose tirpikliuose – solvatacijos procesas. Ištirpusi medžiaga pamažu pasiskirsto susidariusiame tirpale molekulių ar jonų pavidalu, kol nusistovi heterogeninė pusiausvyra. Pusiausvyros metu susidaręs tirpalas vadinamas *sočiuoju*. Schemiškai pusiausvyros procesas gali būti vaizduojamas taip:



Vadinasi, pusiausvyros metu vienodais greičiais vyksta du priešingi procesai – tirpimas ir kristalizacija. Tačiau elektrolitai tirpimo bei nusodinimo procesų metu dar ir disocijuoja į jonus. Mažai tirpaus sotaus elektrolito tirpale $A_x B_y$ tarp kietos fazės ir jonų taip pat nusistovi dinaminė pusiausvyra:



Pagal veikiančiųjų masių dėsnį užrašome šiai pusiausvyrai disociacijos konstantą:

$$K_d = \frac{(a_{A^{n+}}^x) \cdot (a_{B^{m-}}^y)}{a_{A_x B_y}}; \quad (6.2)$$

čia a – atitinkamų jonų ir netirpios medžiagos aktyvumai; $+n$ ir $-m$ – katijono ir anijono krūviai.

Kadangi nuosėdų krūvis turi būti lygus 0 arba $nx - my = 0$, tai aktyvumas yra pastovus dydis ir jį įtraukiame į Ts vertę. Todėl (6.2) lygtyje vardiklis lygus 1. Tuomet šią lygtį

užrašome taip:

$$K_d \cdot a_{A_x B_y} = Ts = (a_{A^{n+}}^x) \cdot (a_{B^{m-}}^y); \quad (6.3)$$

čia Ts yra vadinama *tirpumo sandauga*.

Kadangi mažai tirpiose druskose yra be galo mažas ištirpusių jonų kiekis, todėl jonų aktyvumai labai artimi jonų koncentracijoms. Lygtis (6.3) gali būti parašyta taip:

$$Ts = c_{A^{n+}}^x \cdot c_{B^{m-}}^y. \quad (6.4)$$

Tirpumo sandauga yra pastovus dydis mažai tirpioms druskoms tam tikroje temperatūroje, tam tikrame tirpiklyje. Ts vertės yra pateikiamos lentelėje (Priedai. 4 lentelė).

Mažai tirpaus junginio $A_x B_y$ tirpumo sandauga susijusi su to junginio *tirpumu* S , mol/l. Šio junginio jonų koncentracijos pagal (6.1) lygtį yra tokios:

$$c_{A^{n+}} = x \cdot S \quad \text{ir} \quad c_{B^{m-}} = y \cdot S.$$

Irašome šias vertes į tirpumo sandaugos lygtį (6.4):

$$Ts = c_{A^{n+}}^x \cdot c_{B^{m-}}^y = (x \cdot S)^x \cdot (y \cdot S)^y = x^x \cdot y^y \cdot S^{x+y}.$$

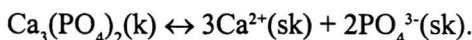
Tirpumą S apskaičiuojame pagal lygtį:

$$S_{A_x B_y} = \sqrt[x+y]{\frac{Ts_{A_x B_y}}{x^x \cdot y^y}}. \quad (6.5)$$

Vadinasi, žinant mažai tirpios medžiagos tirpumo sandaugą, galime nesunkiai apskaičiuoti tos medžiagos tirpumą moliais viename litre sotaus tirpalo.

6.1 pavyzdys. Reikia apskaičiuoti $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ druskos tirpumą 25°C temperatūros vandenyje, jei jos tirpumo sandauga $Ts_{(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)} = 1,2 \cdot 10^{-14}$.

Sprendimas. Ši druska nedaug disocijuoja pagal lygtį:



Pagal (6.5) lygtį apskaičiuojame tirpumą:

$$S_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = \sqrt[3+2]{\frac{Ts_{(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)}}{3^3 \cdot 2^2}} = \sqrt[5]{\frac{1,2 \cdot 10^{-14}}{108}} = 6,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}.$$

6.2 pavyzdys. Reikia apskaičiuoti PbCl_2 druskos tirpumą vandenyje mol/l ir g/l, jei jos tirpumo sandauga $Ts_{(\text{PbCl}_2)} = 2,4 \cdot 10^{-4}$. Įvertinus tirpalo joninę jėgą, palyginti, koks bus tirpumas.

Sprendimas. PbCl_2 druska nedaug disocijuoja į jonus:



Pagal (6.5) lygtį apskaičiuojame PbCl_2 tirpumą vandenyje:

$$S_{\text{PbCl}_2} = \sqrt[1+2]{\frac{Ts_{(\text{PbCl}_2)}}{1^2 \cdot 2^2}} = \sqrt[3]{\frac{2,4 \cdot 10^{-4}}{4}} = 3,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l.}$$

Apskaičiuojame tirpumą g/l. PbCl_2 molio masė lygi:

$$M_{\text{PbCl}_2} = 278,13 \text{ g.}$$

Apskaičiuojame PbCl_2 tirpumą g/l:

$$S_{\text{PbCl}_2} = 3,9 \cdot 10^{-2} \cdot 278,13 = 10,85 \text{ g/l.}$$

Apskaičiuojame PbCl_2 tirpumą vandenyje, įvertinant tirpalo joninę jėgą. Šio tirpalo joninė jėga lygi:

$$I = 0,5 \sum_{j=1}^n c_j \cdot z_j^2 = 0,5(3,9 \cdot 10^{-2} \cdot 2^2 + 2 \cdot 3,9 \cdot 10^{-2} \cdot 1^2) = 0,12 \text{ mol/l.}$$

Pagal (2.12) lygtį apskaičiuojame Pb^{2+} ir Cl^- jonų aktyvumo koeficientus γ :

$$\lg \gamma_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{-0,5 \cdot 2^2 \sqrt{0,12}}{1 + \sqrt{0,12}} = -0,52 \text{ iš čia } \gamma_{\text{Pb}^{2+}} = 0,30,$$

$$\lg \gamma_{\text{Cl}^-} = \frac{-0,5 \cdot 1^2 \sqrt{0,12}}{1 + \sqrt{0,12}} = -0,13 \text{ iš čia } \gamma_{\text{Cl}^-} = 0,74.$$

Tarkime, kad PbCl_2 , Pb^{2+} ir Cl^- koncentracijos yra:

$$c_{\text{PbCl}_2} = x \text{ mol/l; } c_{\text{Pb}^{2+}} = x \text{ mol/l; } c_{\text{Cl}^-} = 2x \text{ mol/l.}$$

PbCl_2 druskos tirpumo sandauga, įvertinus aktyvumo koeficientus, bus:

$$Ts_{(\text{PbCl}_2)} = c_{\text{Pb}^{2+}} \cdot c_{\text{Cl}^-}^2 \cdot \gamma_{\text{Pb}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}^2$$

$$2,4 \cdot 10^{-4} = x \cdot 0,3 \cdot (2x)^2 \cdot (0,74)^2 = 0,657 \cdot x^3.$$

$$\text{PbCl}_2 \text{ tirpumas vandenyje: } S_{\text{PbCl}_2} = x = \sqrt[3]{\frac{2,4 \cdot 10^{-4}}{0,657}} = 7,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l.}$$

$$\text{PbCl}_2 \text{ tirpumas g/l: } S_{\text{PbCl}_2} = 7,2 \cdot 10^{-2} \cdot 278,13 = 20,02 \text{ g/l.}$$

Matome, kad įvertinę tirpalo joninę jėgą, gauname didesnę PbCl_2 tirpumą vandenyje.

6.2. Nuosėdų tirpumą įtakoiantys veiksniai

6.2.1. Bendrojo jono įtaka nuosėdų tirpumui

Padidėjus jonų koncentracijai sunkiai tirpaus elektrolito sočiajame tirpale, krenta nuosėdos. Skaiciuojant druskos tirpumą, kai tirpale yra kito elektrolito, turinčio bendrus jonus su tirpinama druska, reikia apskaičiuoti druskos jonų aktyvumo koeficientus ir tirpumo sandaugą išreikšti šių jonų aktyvumu.

6.3 pavyzdys. Reikia apskaičiuoti, kiek bendras Cl^- jonas įtakoja mažai tirpaus elektrolito AgCl tirpumą 0,1 mol/l NaCl tirpale.

Sprendimas. Apskaičiuojame AgCl tirpumo sandaugą pagal (6.4) lygtį:

$$Ts_{\text{AgCl}} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = 1,78 \cdot 10^{-10}.$$

Chlorido jonų aktyvumas lygus jonų, gautų tirpstant AgCl nuosėdoms, aktyvumo ir Cl^- jonų, gautų ištirpus NaCl , aktyvumo sumai:

$$\sum a_{\text{Cl}^-} = a_{\text{Cl}^-(\text{AgCl})} + a_{\text{Cl}^-(\text{NaCl})}.$$

Kadangi AgCl tirpumo sandauga toje pačioje temperatūroje yra pastovus dydis, tai didėjant a_{Cl^-} jonų aktyvumui, a_{Ag^+} jonų aktyvumas turi mažėti. Cl^- jonų, susidariusių AgCl disocijacijos metu, aktyvumas daug mažesnis lyginant su jų aktyvumu, disocijuojant 0,1 mol/l NaCl tirpalui, todėl sakome, kad $a_{\text{Cl}^-(\text{AgCl})} \approx 0$. Iš čia :

$$a_{\text{Cl}^-(\text{NaCl})} \approx 0,1 \text{ mol/l}.$$

Užrašome AgCl tirpumo sandaugos lygtį:

$$Ts_{(\text{AgCl})} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = 1,78 \cdot 10^{-10} = a_{\text{Ag}^+} \cdot 0,1.$$

Iš šios lygties išreiškiame Ag^+ jonų aktyvumą:

$$a_{\text{Ag}^+} = 1,78 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}.$$

Palyginimui apskaičiuojame, koks yra AgCl tirpumas gryname vandenyje:

$$S_{\text{AgCl}} = \sqrt{Ts_{(\text{AgCl})}} = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l};$$

čia

$$a_{\text{Ag}^+} = a_{\text{Cl}^-} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}.$$

Matome, kad *bendrasis jonas (Cl^-) labai sumažina* mažai tirpaus junginio tirpumą.

Pastaba. Šis teiginys teisingas, jei nuosėdų tirpimo metu nesusidaro kompleksinių jonų, suardančių pusiausvyrą.

6.2.2. Pašalinių jonų įtaka nuosėdų tirpumui

Ipylus į mažai tirpaus sočiojo elektrolito tirpalą kito elektrolito, neturinčio bendrų jonų su nuosėdomis, jų tirpumas padidėja. Pavyzdžiui, PbSO_4 nuosėdų tirpumas padidėja įpylus KNO_3 tirpalo. KNO_3 yra stiprusis elektrolitas, todėl jo įpylimas padidina tirpalo joninę jėgą, tuo pačiu sumažina kiekvieno Pb^{2+} ir SO_4^{2-} jono aktyvumo koeficientus:

$$Ts_{(\text{PbSO}_4)} = c_{\text{Pb}^{2+}} \cdot c_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot \gamma_{\text{Pb}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$$

Tirpumo sandauga yra pastovus dydis. Vadinasi, mažėjant $\gamma_{\text{Pb}^{2+}}$ ir $\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$ vertėms Pb^{2+} ir SO_4^{2-} jonų koncentracijos tirpale turi didėti, padidindamos PbSO_4 druskos tirpumą.

Mažai tirpaus elektrolito tirpumo padidėjimas, pridendant pašalinių jonų, vadinamas *druskų efektu*.

6.4 pavyzdys. Reikia apskaičiuoti CaSO_4 tirpumą vandenyje ir 0,01 mol/l KNO_3 tirpale, jei $Ts_{(\text{CaSO}_4)} = 2,37 \cdot 10^{-5}$.

Sprendimas. Apskaičiuojame CaSO_4 tirpumą vandenyje:

$$S_{\text{CaSO}_4} = \sqrt{Ts_{(\text{CaSO}_4)}} = \sqrt{2,37 \cdot 10^{-5}} = 4,868 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l.}$$

Apskaičiuojame tirpalo joninę jėgą I pagal lygtį (2.12):

$$\begin{aligned} I &= 0,5(c_{\text{K}^+} \cdot 1^2 + c_{\text{NO}_3^-} \cdot 1^2 + c_{\text{Ca}^{2+}} \cdot 2^2 + c_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot 2^2) = \\ &= 0,5(0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2 + 4,868 \cdot 10^{-3} \cdot 2^2 + 4,868 \cdot 10^{-3} \cdot 2^2) = 0,0295 \text{ mol/l.} \end{aligned}$$

Iš (2.1) lentelės sužinome Ca^{2+} ir SO_4^{2-} jonų aktyvumo koeficientus:

$$\gamma_{\text{Ca}^{2+}} = \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} \approx 0,53.$$

Tarkime, kad CaSO_4 tirpumas KNO_3 tirpale $S_{\text{CaSO}_4} = x$, tada jonų koncentracijos bus:

$$c_{\text{Ca}^{2+}} = c_{\text{SO}_4^{2-}} = x;$$

iš čia CaSO_4 tirpumo sandauga:

$$\begin{aligned} Ts_{(\text{CaSO}_4)} &= c_{\text{Ca}^{2+}} \cdot c_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = x \cdot x \cdot 0,53 \cdot 0,53 = 2,37 \cdot 10^{-5} \text{ arba} \\ x^2 \cdot 0,53^2 &= 2,37 \cdot 10^{-5} \end{aligned}$$

$$x = S_{\text{CaSO}_4} = \sqrt{\frac{2,37 \cdot 10^{-5}}{0,53^2}} = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l.}$$

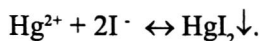
Palyginame CaSO_4 tirpumą vandenyje ir KNO_3 tirpale:

$$\frac{9,2 \cdot 10^{-3}}{4,868 \cdot 10^{-3}} = 1,88.$$

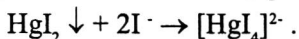
Išvada. CaSO_4 tirpumas 0,01 mol/l KNO_3 tirpale ~ 2 kartus didesnis negu vandenyje.

6.2.3. Kompleksinių junginių susidarymo įtaka nuosėdų tirpumui

Bendri jonai mažina nuosėdų tirpumą, o kompleksinių jonų susidarymas didina nuosėdų tirpumą. Pavyzdžiui,

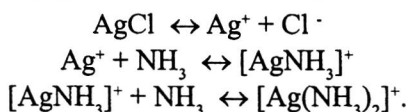


Tačiau naudojant I^- jonų perteklių raudonos HgI_2 nuosėdos ištirpsta:



Matome, kad bendrojo jono Cl^- perteklius, kai susidaro kompleksinis jonas, padidina HgI_2 nuosėdų tirpumą.

Kompleksiniai junginiai gali susidaryti ir padidinti nuosėdų tirpumą ne tik su bendrais, bet ir su pašaliniais jonais. Pavyzdžiui, pridėjus į sotų AgCl tirpalą amoniako (priklausomai nuo jo kiekio), gali susidaryti du kompleksiniai jonai:



6.5 pavyzdys. Reikia apskaičiuoti AgCl nuosėdų tirpumą tirpale, kuriame yra 0,01 molio NH_3 , po to, kai nusistovi pusiausvyra.

Sprendimas. Sidabro Ag^+ jonams reaguojant su amoniaku NH_3 gali susidaryti dviejų tipų kompleksiniai jonai: $[\text{AgNH}_3]^+$ ir $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Šių kompleksinių jonų nepatvarumo konstantų vertės sužinome iš lentelių (Priedai. 5 lentelė).

$$K_{n1} = \frac{c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{NH}_3}}{c_{\text{Ag}(\text{NH}_3)^+}} = 2,0 \cdot 10^{-3},$$

$$K_{n2} = \frac{c_{\text{Ag}(\text{NH}_3)^+} \cdot c_{\text{NH}_3}}{c_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+}} = 8,0 \cdot 10^{-3}.$$

Į K_{n1} ir K_{n2} lygtis įrašome žinomą c_{NH_3} amoniako koncentracijos vertę ir atliekame matematinius veiksmus:

$$K_{n1} = \frac{c_{\text{Ag}^+} \cdot 0,01}{c_{\text{Ag}(\text{NH}_3)^+}} = 2,0 \cdot 10^{-3},$$

$$c_{\text{Ag}(\text{NH}_3)^+} = c_{\text{Ag}^+} \cdot 10^{-2} \cdot 2 \cdot 10^3 = 20,$$

$$K_{n2} = \frac{c_{\text{Ag}(\text{NH}_3)^+} \cdot 0,01}{c_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+}} = 8,0 \cdot 10^{-3},$$

$$c_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} = c_{\text{Ag}(\text{NH}_3)^+} \cdot 10^{-2} \cdot 8 \cdot 10^3 = 80 \cdot c_{\text{Ag}(\text{NH}_3)^+} = 80 \cdot 20 c_{\text{Ag}^+} = 1600 c_{\text{Ag}^+}.$$

AgCl nuosėdų tirpumas yra ekvivalentiškas Cl^- koncentracijai ir visų formų jonų, ištirpusių vandenyje, kurių sudėtyje yra Ag^+ , koncentracijų sumai:

$$S_{\text{AgCl}} = c_{\text{Cl}^-} = c_{\text{Ag}^+} + c_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} + c_{\text{Ag}(\text{NH}_3)^+}.$$

Vietoj kompleksinių jonų koncentracijos įrašę anksčiau gautas vertes, gauname tokią lygtį:

$$S_{\text{AgCl}} = c_{\text{Cl}^-} = c_{\text{Ag}^+} + 20 c_{\text{Ag}^+} + 1600 c_{\text{Ag}^+} = 1621 c_{\text{Ag}^+}.$$

Iš šios lygties išreiškiame Ag^+ jonų koncentraciją:

$$c_{\text{Ag}^+} = \frac{S_{\text{AgCl}}}{1621}.$$

Užrašome AgCl tirpumo sandaugos, kurios vertę sužinome iš 4 lentelės (Priedai), lygtį:

$$T_{S(\text{AgCl})} = c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-} = 1,8 \cdot 10^{-10}.$$

Į šią lygtį įrašome gautas c_{Cl^-} ir c_{Ag^+} koncentracijų vertes:

$$1,8 \cdot 10^{-10} = c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-} = \frac{S_{\text{AgCl}}}{1621} \cdot S_{\text{AgCl}} = \frac{S_{\text{AgCl}}^2}{1621};$$

iš čia

$$S_{\text{AgCl}} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10} \cdot 1621} = \sqrt{2917,8 \cdot 10^{-10}} = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}.$$

Žinant, kad kompleksinio jono nepatvarumo konstanta K_n yra atvirkščias dydis kompleksinio jono patvarumo konstantai β , nuosėdų tirpumui apskaičiuoti galima naudoti kompleksinių jonų patvarumo konstantų vertes.

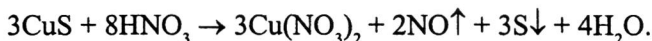
Tuomet 6.5 pavyzdyje nagrinėto AgCl tirpumas yra lygus:

$$S_{\text{AgCl}} = \sqrt{K_{(\text{AgCl})} \left(1 + K_{\text{pat1}} c_{\text{NH}_3} + K_{\text{pat2}} c_{\text{NH}_3}^2 \right)}.$$

6.2.4. Oksidacijos-redukcijos reakcijų panaudojimas nuosėdų tirpinimui

Oksidacijos-redukcijos reakcijų panaudojimas kartais yra vienintelis būdas ištirpinti nuosėdas. Šios reakcijos dažnai naudojamos kokybinėje analizėje metalų sulfidų tirpinimui, taip pat įvairių metalų lydinių tirpinimui ir tolesnei jų kokybinei ir kiekybinei analizei.

Pavyzdžiui, CuS netirpsta net koncentruotoje HCl ($S \approx 10^{-7}$ mol/l), tačiau lengvai tirpsta HNO₃ (1:1):

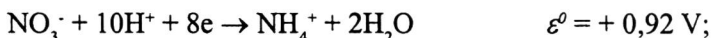


Mangano rūda, kurią sudaro MnO₂ mineralas (piroliuzitas), netirpsta HNO₃, tačiau lengvai tirpsta HCl:



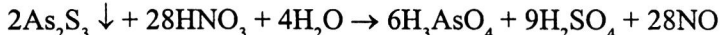
čia Cl⁻ jonas yra reduktorius.

Analizėje dažnai naudojami mišrūs medžiagų tirpinimo metodai. Pavyzdžiui, HNO₃ veikia kaip stipri rūgštis $\alpha \approx 92\%$ ir kaip stiprus (ypač 1:1) oksidatorius:

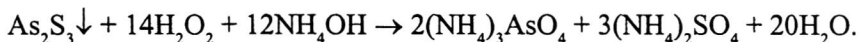


čia ε° – standartinis potencialas, apie kurį daugiau skaitykite 7.3.1 skyriuje.

Kartais medžiagų ar lydinių tirpinimui naudojamas karališkasis vanduo (3HCl + 1HNO₃). Toks mišinys veikia kaip labai stipri rūgštis ir stiprus oksidatorius, be to gali susidaryti kompleksiniai junginiai, todėl labai pagerėja nuosėdų tirpumas. Pavyzdžiui,



arba oksidatoriumi naudojant H₂O₂:



6.2.5. Temperatūros įtaka nuosėdų tirpumui

Tirpumo sandaugos priklausomybė nuo temperatūros išreiškiama lygtimi:

$$\frac{d \ln Ts}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}; \quad (6.6)$$

čia ΔH – entalpijos pokytis (tirpimo šiluminis efektas); $\ln Ts$ – natūrinis tirpumo sandaugos logaritmas; R – universalioji dujų konstanta; T – absoliučioji temperatūra.

Jei medžiaga tirpdama sunaudoja šilumą, tai padidinus temperatūrą jos tirpumas didėja ($\Delta H > 0$). Daugelio medžiagų tirpimas yra endoterminis procesas, todėl didinant sistemos temperatūrą medžiagos tirpumas didėja. Yra medžiagų, kurių tirpumas, padidinus temperatūrą, mažėja (pavyzdžiui, CaSO₄ · 0,5 H₂O).

Įvairių medžiagų temperatūrinis koeficientas, kuris rodo, kiek kartų pagreitėja reakcija pakėlus temperatūrą 10 °C, yra skirtingas. Pavyzdžiui, PbI₂ tirpumas keliant temperatūrą nuo 22 °C iki 100 °C padidėja keliasdešimt kartų, o kitų mažai tirpių medžiagų tirpumas keliant temperatūrą mažai kinta. Nuo temperatūros priklauso ne tik

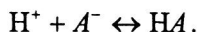
nuosėdų tirpumas S , bet ir jų sudėtis, ypač jei nuosėdų sudėtyje yra kristalizacinio vandens. Pavyzdžiui, žemesnės kaip $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūros $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ druskoje yra dvi molekules kristalizacinio vandens, o aukštesnėje nei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje ši druska turi pusę molekules vandens $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Todėl medžiagų tirpumo priklausomybės nuo temperatūros kreivėse yra lūžių.

Bendrojo jono perteklius nusodiklyje labai sumažina nuosėdų tirpumą, todėl temperatūros įtaka šiuo atveju yra nežymi. Tačiau kai kurių fosfatų (pavyzdžiui, Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}) bei sulfatų (Pb^{2+} , Sr^{2+}) nuosėdos filtruojamos kambario temperatūroje ($t \approx 20\text{ }^{\circ}\text{C}$), nes tirpumas $S = f(t)$.

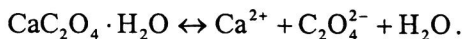
6.2.6. Nuosėdų tirpimas stipriosiose rūgštyse

Stipriųjų rūgščių druskų nuosėdas (BaSO_4 , SrSO_4 , AgCl ir kitas) rūgštys veikia kaip elektrolitai, neturintys bendrų su nuosėdomis jonų, t.y. jų tirpumas didėja. Silpnųjų rūgščių druskų nuosėdos (CaCO_3 , BaCO_3 , CaC_2O_4 , ZnS ir kitos) gerai tirpsta stipriosiose rūgštyse.

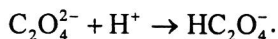
Stipriosios rūgštys sąveika su silpnosios rūgšties anijonu A^- vyksta pagal schemą:



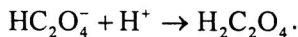
Jei A^- yra mažai tirpios druskos anijonas, tai pusiausvyra perstumama į dešinę, ir nuosėdos pradeda tirpti. Pavyzdžiui, sotusis oksalato tirpalas disocijuoja į jonus:



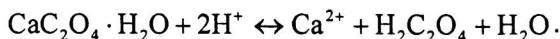
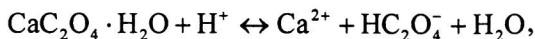
Jei įpilame stipriosios rūgštis, susidaro vandenilio oksalato jonas:



Dar įpylus rūgštis, vyksta jungimasis su vandenilio oksalato anijonu ir susidaro oksalo rūgštis:



Todėl mažėjant oksalato jonų pusiausvyrai koncentracijai $c_{(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})_{\text{pus.}}}$, nuosėdos tirpsta toliau:



Druskos tirpumas gali būti apskaičiuojamas:

$$S_{dr} = c_{\text{Ca}^{2+}} \quad (6.7)$$

arba

$$S_{dr} = c_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} + c_{\text{HC}_2\text{O}_4^-} + c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}, \quad (6.8)$$

iš čia:

$$S = \frac{Ts}{c_{\text{Ca}^{2+}}} \left(1 + \frac{c_{\text{H}^+}}{K_2} + \frac{c_{\text{H}^+}^2}{K_1 \cdot K_2} \right). \quad (6.9)$$

I (6.9) lygtį įrašę (6.7) ir pertvarę ją, gauname:

$$S = \sqrt{T_s \left(1 + \frac{c_{H^+}}{K_2} + \frac{c_{H^+}^2}{K_1 \cdot K_2} \right)}. \quad (6.10)$$

6.5 pavyzdys. Reikia apskaičiuoti CaC_2O_4 tirpumą mol/l 0,1 M HCl tirpale.

$$T_{s(\text{CaC}_2\text{O}_4)} = 2,3 \cdot 10^{-9}, K_{n1} = 5,6 \cdot 10^{-2}, K_{n2} = 5,4 \cdot 10^{-5}.$$

Sprendimas. CaC_2O_4 tirpumą apskaičiuojame pagal (6.10) lygtį:

$$S_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = \sqrt{2,3 \cdot 10^{-9} \left(1 + \frac{0,1}{5,4 \cdot 10^{-5}} + \frac{[0,1]^2}{5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5}} \right)} = 3,14 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}.$$

Matome, kad nuosėdų tirpumas stipriosiose rūgštyse priklauso nuo druskos tirpumo sandaugos T_s ir susidariusios silpnosios rūgšties disociacijos konstantų. Tirpumas yra tuo didesnis, kuo yra didesnės tirpumo sandauga T_s ir c_{H^+} koncentracija bei kuo K_{n1} ir K_{n2} vertės yra mažesnės.

6.2.7. Tirpiklio įtaka nuosėdų tirpumui

Nuosėdų tirpumas, esant pastoviai temperatūrai ir slėgiui, priklauso ne tik nuo tirpinamosios medžiagos, bet ir nuo tirpiklio prigimties ir savybių. Kai kurios medžiagos gerai tirpsta vandenyje, bet netirpsta organiniuose tirpikliuose. Kitos medžiagos, priešingai, tirpsta organiniuose tirpikliuose, o netirpsta vandenyje. Paprastai daugelis neorganinių rūgščių druskų (polinės medžiagos) gerai tirpsta poliniuose tirpikliuose (vandenyje, žemesniuose alkoholiuose ir t.t.). Organiniai junginiai geriau tirpsta nepoliniuose tirpikliuose (benzene, tetrachlormetane ir t.t.), tačiau netirpsta poliniuose tirpikliuose.

Tirpalų elektrosstatinė teorija sieja medžiagų tirpumą su tirpiklio dielektrine konstanta ϵ . Priklausomai nuo tirpinamos medžiagos prigimties ir savybių, didėjant tirpiklio dielektrinei konstantai, tirpumas gali didėti, mažėti ar pasiekti maksimumą ir vėl mažėti. Tačiau nepolinių medžiagų tirpumas didėja mažėjant tirpiklio dielektrinei konstantai ϵ . Tarp kai kurių druskų tirpumo ir dielektrinės konstantos ϵ yra tiesinė priklausomybė:

$$\lg S_{\text{druskos}} = \frac{1}{\epsilon}. \quad (6.11)$$

Pagal savo savybes tirpikliai skirstomi į: *amfiprotinius*, turinčius rūgštinių ir bazinių savybių, ir *aprotinius* tirpiklius, nesudarančius ir neprijungiančius vandenilio protonų.

Elektrosstatinio lauko jėgos tirpaluose gali būti apskaičiuojamos pagal *Kulono* lygtį:

$$F = \frac{q_1 \cdot q_2}{\varepsilon \cdot r^2}; \quad (6.12)$$

čia q_1 ir q_2 – dalelių krūviai; r – atstumas tarp dalelių; ε – dielektrinė konstanta.

6.1 lentelė. Kai kurių tirpiklių klasifikacija ir jų dielektrinės konstantos

Tirpiklis	Formulė	Klasifikacija	Dielektrinė konstanta, ε
Etano (acto) rūgštis	CH_3COOH	Amfiprotinis-rūgštinis	6,1
Propanonas (acetonas)	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	Aprotoninis-rūgštinis	20,7
Amoniakas	NH_3	Amfiprotinis-bazinis	16,9
Trichlormetanas (chloroformas)	CHCl_3	Aprotoninis-neutralus	4,8
Dimetilsulfoksidas	CH_3SOCH_3	Aprotoninis-bazinis	46,4
Etanolis	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Amfiprotinis-neutralus	24,3
Metano (skrudžių) rūgštis	HCOOH	Amfiprotinis-rūgštinis	62
Metanolis	CH_3OH	Amfiprotinis-neutralus	32,6
Metiletilketonas	$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	Amfiprotinis-neutralus	18,5
Piridinas	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$	Aprotoninis-bazinis	12,3
Vanduo	H_2O	Amfiprotinis-neutralus	78,5

Naudojant bevandenius organinius tirpiklius, iš vandeninių tirpalų galima geriau išskirti neorganines medžiagas, nes jų tirpumas žymiai sumažėja. Tačiau kai kurių druskų tirpumas (pavyzdžiui, Hg_2Cl_2 , CdI_2 ir kitų) padidėja. Organiniai tirpikliai padeda mažai tirpias neorganines medžiagas nusodinti ir išskirti iš jų vandeninių tirpalų. Pavyzdžiui, CaSO_4 , KClO_4 ir kitos nuosėdos visiškai nusėda, pridėjus nedaug etanolio ar kito organinio tirpiklio.

6.3. Nuosėdų susidarymas

Tirpalas vadinamas sočiuoju, jei tirpale esančių K^{n+} ir A^{m-} jonų koncentracijų sandauga lygi tirpumo sandaugai $c_{K^{n+}} \cdot c_{A^{m-}} = Ts_{(K_m A_n)}$. Šiuo atveju nuosėdos nesusidaro. Jei $K_m A_n$ elektrolito tirpalo jonų koncentracijų sandauga mažesnė už tirpumo sandaugą $c_{K^{n+}} \cdot c_{A^{m-}} < Ts_{(K_m A_n)}$. Jei $K_m A_n$ elektrolito tirpalo jonų koncentracijų sandauga mažesnė už tirpumo sandaugą $c_{K^{n+}} \cdot c_{A^{m-}} > Ts_{(K_m A_n)}$, iš tirpalo išsiskiria nuosėdos.

6.7 pavyzdys. Reikia apskaičiuoti, ar susidarys nuosėdos, lygiais tūriais sumaišius 0,1 mol/l $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ir 0,1 mol/l NaCl tirpalus. $Ts_{(\text{PbCl}_2)} = 2,4 \cdot 10^{-4}$.

Sprendimas. Sumaišius du tirpalus lygiais tūriais, kiekvieno iš jų koncentracija mažėja dvigubai ir tampa lygi 0,05 mol/l. Apskaičiuojame jonų, sudarančių netirpią PbCl_2 druską, koncentracijų sandaugą:

$$c_{\text{Pb}^{2+}} \cdot c_{\text{Cl}^-}^2 = 5 \cdot 10^{-2} \cdot (5 \cdot 10^{-2})^2 = 1,25 \cdot 10^{-4}.$$

Lyginame šią vertę su PbCl_2 tirpumo sandauga: $1,25 \cdot 10^{-4} < 2,4 \cdot 10^{-4}$. Kadangi tirpale esančių jonų sandauga mažesnė už druskos tirpumo sandaugą, todėl nuosėdos nesusidaro.

6.8 pavyzdys. Reikia apskaičiuoti, ar susidarys nuosėdos, lygiais tūriais sumaišius 1 mol/l $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ir 1 mol/l NaCl tirpalus. $Ts_{(\text{PbCl}_2)} = 2,4 \cdot 10^{-4}$.

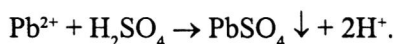
Sprendimas. Sumaišius tirpalus lygiais tūriais, kiekvieno iš jų koncentracija bus 0,5 mol/l. Apskaičiuojame PbCl_2 druskos jonų koncentracijų sandaugą:

$$c_{\text{Pb}^{2+}} \cdot c_{\text{Cl}^-}^2 = 0,5 \cdot (0,5)^2 = 1,25 \cdot 10^{-2}.$$

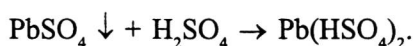
Taigi $1,25 \cdot 10^{-2} > 2,4 \cdot 10^{-4}$, todėl PbCl_2 nuosėdos susidaro.

6.3.1. Nusodiklio koncentracijos įtaka nusodinimui

Nusodiklio koncentracija turi būti pakankama, kad nuosėdos susidarytų. Yra naudojamas jo perteklius, kad tirpale mažai tirpios medžiagos jonų koncentracijos sandauga būtų didesnė už tos medžiagos tirpumo sandaugą. Tačiau reikia pasakyti, kad absoliutaus nusodinimo praktiškai nebūna: bent menka nuosėdų dalis visada lieka tirpale. Cheminėje analizėje pasitaiko atvejų, kai nusodiklio perteklius ne sumažina, bet padidina nuosėdų tirpumą. Pavyzdžiui, nusodinant Pb^{2+} jonus nusodikliu H_2SO_4 , yra naudojamas didelis H_2SO_4 perteklius:



Tačiau naudojant per didelį nusodiklio H_2SO_4 perteklių, gali susidaryti rūgščioji druska, tirpstanti vandenyje:



Dažniausiai nusodiklio perteklius turi būti nedidelis arba eksperimentiškai nustatytas.

6.3.2. Tirpalo terpės įtaka nuosėdų susidarymui

Didžiausią įtaką tirpalo terpės pH turi metalų hidroksidų nusodinimui. Iš 6.9 pavyzdžio matome, kaip galima apskaičiuoti tirpalo pH vertę, kuriai esant susidaro $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nuosėdos.

6.2 lentelė. Kai kurių hidroksidų nusodinimui būdingos tirpalo terpės pH vertės

Formulė	T_s	Nusodinimo pradžia			Nusodinimo pabaiga
		$c_{Me^{2+}} = 1 \text{ mol/l}$		$c_{Me^{2+}} = 10^{-2} \text{ mol/l}$	$c_{Me^{2+}} = 10^{-6} \text{ mol/l}$
		Nustatyta	Apskaičiuota		
AgOH	$2 \cdot 10^{-8}$	-	6,3	8,3	12,3
Mg(OH)_2	$5 \cdot 10^{-12}$	-	8,3	9,3	11,3
Mn(OH)_2	$4 \cdot 10^{-14}$	-	7,3	8,3	10,3
Cd(OH)_2	$1,2 \cdot 10^{-14}$	6,8	7,0	8,0	10,0
Fe(OH)_2	$4,8 \cdot 10^{-16}$	6,6	6,3	7,3	9,3
Co(OH)_2	$2 \cdot 10^{-16}$	6,8	6,2	7,2	9,2
Ni(OH)_2	$6,3 \cdot 10^{-16}$	6,7	6,4	7,4	9,4
Zn(OH)_2	$1 \cdot 10^{-17}$	5,8	5,5	6,5	8,5
Cu(OH)_2	$5,6 \cdot 10^{-20}$	4,2	4,4	5,4	7,4
Cr(OH)_3	$5,4 \cdot 10^{-31}$	-	3,9	4,6	5,9
Bi(OH)_3	$4,3 \cdot 10^{-31}$	-	3,8	4,5	5,8
Al(OH)_3	$1,9 \cdot 10^{-33}$	3,6	3,1	3,8	5,1
Fe(OH)_3	$3,8 \cdot 10^{-38}$	1,6	1,5	2,2	3,5
Sn(OH)_2	$5 \cdot 10^{-26}$	-	1,3	2,3	4,3
Sb(OH)_3	$4 \cdot 10^{-42}$	-	0,2	0,9	2,2

6.9 pavyzdys. Reikia apskaičiuoti, ar susidarys Mg(OH)_2 nuosėdos, jei $c_{\text{Mg}^{2+}}$ jonų koncentracija tirpale yra $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$, o tirpumo sandauga $Ts_{(\text{Mg(OH)}_2)} = 5 \cdot 10^{-12}$.

Sprendimas. Apskaičiuojame c_{HO^-} jonų koncentraciją ir pH vertę, kuriai esant prasideda nusodinimas:

$$Ts_{(\text{Mg(OH)}_2)} = c_{\text{Mg}^{2+}} \cdot c_{\text{HO}^-}^2 = 5 \cdot 10^{-12},$$

$$c_{\text{HO}^-} = \sqrt{\frac{Ts_{(\text{Mg(OH)}_2)}}{c_{\text{Mg}^{2+}}}} = \sqrt{\frac{5 \cdot 10^{-12}}{1 \cdot 10^{-2}}} = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}.$$

Pagal (3.17) lygtį apskaičiuojame hidroksido jonų rodiklį:

$$\text{pOH} = -\lg 2,2 \cdot 10^{-5} = 5 - 0,3 = 4,7.$$

Pagal (3.19) lygtį apskaičiuojame vandenilio jonų rodiklį:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4,7 = 9,3.$$

Mg(OH)_2 nusodinimas iš $0,01 \text{ mol/l}$ magnio druskos tirpalo prasideda, kai tirpalo $\text{pH} = 9,3$. Mg^{2+} jono nusodinimas yra visiškas, kai jo koncentracija tirpale

sumažėja iki $10^{-5} - 10^{-6}$ mol/l. Jei $c_{\text{Mg}^{2+}}$ jonų koncentracija būtų 10^{-6} mol/l, tai:

$$c_{\text{HO}^-} = \sqrt{\frac{Ts_{(\text{Mg}(\text{OH})_2)}{c_{\text{Mg}^{2+}}}} = \sqrt{\frac{5 \cdot 10^{-12}}{10^{-6}}} = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}.$$

Apskaičiuojame hidroksido ir vandenilio jonų rodiklius:

$$\text{pOH} = -\lg 2,2 \cdot 10^{-3} = 2,7,$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,7 = 11,3.$$

Išvada. Jei $\text{pH} > 11,3$, Mg^{2+} jonų nusės daugiau, kadangi $c_{\text{Mg}^{2+}} < 10^{-6}$. Ir atvirkščiai: jei $\text{pH} < 11,3$, Mg^{2+} jonų nusės mažiau ir jei $\text{pH} < 9,3$, nusėdės visai nesusidarys.

6.4. Frakcinis nusodinimas

Analizėje dažnai vienas reagentas veikia kelis jonus ir juos nusodina. Taip veikia grupiniai reagentai. Kai tirpale yra keli vienodos koncentracijos jonai, kurie su tuo pačiu reagentu sudaro mažai tirpius junginius, tai pirmiau nusodinamas tas junginys, kurio tirpumas yra mažesnis. Taip yra dėl to, kad šioms nuosėdoms susidaryti užtenka mažesnės nusodiklio koncentracijos.

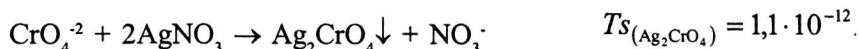
Pavyzdžiui, jei tirpale yra vienodos koncentracijos Cl^- , I^- jonai, tai:



Lašinant AgNO_3 pirmiau nusės I^- , po to Cl^- jonai, nes apie tai galima spręsti iš abiejų druskų tirpumo sandaugų.

Ne visada pagal Ts vertę galima nustatyti, kuris jonas frakcinio nusodinimo metu nusės pirmiau. Kai netirpiame junginyje katijonų ir anijonų kiekiai nelygūs, būtina naudoti ne Ts , o S (druskų tirpumo) vertes.

Pavyzdžiui, jei tirpale yra vienodos koncentracijos Cl^- , CrO_4^{2-} jonai:



Atrodytų, kad pirmiau susidarys Ag_2CrO_4 nuosėdos, tačiau yra priešingai, nes AgCl tirpumas yra mažesnis:

$$S_{\text{AgCl}} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-10}} = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l},$$

$$S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = \sqrt[3]{\frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{4}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}.$$

Todėl pirmiau susidarys AgCl nuosėdos, o po to Ag_2CrO_4 , nes jo tirpumas yra didesnis.

Pagal tirpumo sandaugas galima lyginti tik junginius, kurių cheminė sudėtis išreiškiama vienodo tipo formule, pavyzdžiui:

- AgI, AgBr, AgCl,
- Ag₂CO₃, Ag₂CrO₄, Ag₂SO₄,
- BaSO₄, BaC₂O₄, BaCO₃ ir t.t.

6.5. Pusiausvyra tarp dviejų tipų nuosėdų nusodinimo metu

Atliekant kokybinę analizę, kartais reikia paversti vieną mažai tirpią medžiagą kita labiau tirpia medžiaga. Pavyzdžiui, reikia, kad BaSO₄ druskos, kurios $TS_{(BaSO_4)} = 1,1 \cdot 10^{-10}$, nuosėdos virstų BaCO₃ druskos, kurios $TS_{(BaCO_3)} = 8 \cdot 10^{-9}$, nuosėdomis. Šiam virsmui būtina, kad karbonato jonų koncentracija tirpale būtų didesnė nei sulfato jonų koncentracija, $c_{CO_3^{2-}} > c_{SO_4^{2-}}$. BaCO₃ nuosėdos susidaro, kai

$$c_{Ba^{2+}} \cdot c_{CO_3^{2-}} \geq TS_{(BaCO_3)} \quad (6.13)$$

arba

$$c_{Ba^{2+}} \geq \frac{TS_{(BaCO_3)}}{c_{CO_3^{2-}}} \quad (6.14)$$

$c_{Ba^{2+}}$ koncentracija priklauso nuo S_{BaSO_4} :

$$c_{Ba^{2+}} \geq \frac{TS_{(BaSO_4)}}{c_{SO_4^{2-}}} \quad (6.15)$$

Iš (6.13) nelygybės ir (6.15) lygties matome, kad BaSO₄ virsta BaCO₃ tada, kai:

$$\frac{TS_{(BaSO_4)}}{c_{SO_4^{2-}}} \geq \frac{TS_{(BaCO_3)}}{c_{CO_3^{2-}}}$$

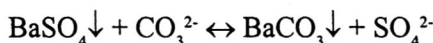
arba

$$\frac{c_{CO_3^{2-}}}{c_{SO_4^{2-}}} \geq \frac{TS_{(BaCO_3)}}{TS_{(BaSO_4)}}$$

arba

$$\frac{c_{CO_3^{2-}}}{c_{SO_4^{2-}}} \geq \frac{8 \cdot 10^{-9}}{1,1 \cdot 10^{-10}} \geq 73$$

Vadinasi, BaSO₄ virs BaCO₃, kai $c_{CO_3^{2-}}$ koncentracija 73 kartus bus didesnė už $c_{SO_4^{2-}}$ koncentraciją.



Kai ši reakcija yra pusiausvyroje, $c_{SO_4^{2-}}$ jonų koncentracija didėja, vadinasi reakcijos pusiausvyra slenka į kairę pusę, todėl norint visiškai nusodinti BaCO₃ nuosėdų pavidalo Ba²⁺ jonus, reikia tirpalą pakartotinai virinti dar įpylus Na₂CO₃ tirpalo perteklių.

Tačiau vienos nuosėdos gali virsti kitomis, jei šių dviejų nuosėdų tirpumas nelabai skiriasi. Pavyzdžiui, AgI nuosėdas virinant KCl tirpale, jos nevirsta AgCl nuosėdomis, nes jų tirpumų sandaugos yra labai skirtingos. $TS_{(\text{AgCl})} = 1,78 \cdot 10^{-10}$, $TS_{(\text{AgI})} = 8,3 \cdot 10^{-17}$. Santykis – 1 000 000 kartų.

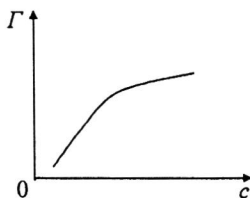
6.6. Sąsėdis

Nuosėdų susidarymas kartais yra apsunkinamas šalutinių procesų vyksmo – *sąsėdžio*. *Sąsėdžiu* vadinamas pašalinių medžiagų, kurių tirpumo sandauga dar nepasiekta, išskritimas nuosėdomis kartu su nusodinamuoju junginiu.

Nusodinimą įtakoja jonų sąveika tirpale su jau susidariusių nuosėdų paviršiumi, kuri neįvertinama tirpumo sandaugos apibrėžime. Pagrindinės *sąsėdžio* priežastys yra: *adsorbcija, okliuzija, izomorfizmas*.

6.6.1. Adsorbcija

Medžiagos sugėrimas kietos medžiagos - adsorbento - paviršiumi vadinamas *adsorbcija*. Šis reiškinys yra grįžtamasis, kadangi adsorbuotos dalelės yra pusiausvyroje su tirpale esančiomis dalelėmis. Adsorbuotos medžiagos kiekio Γ priklausomybė nuo tirpalo koncentracijos c pastovioje temperatūroje vadinama *adsorbcijos izoterma*.



6.1 pav. Adsorbcijos izoterma

Matematiškai ši priklausomybė nusakoma *Lengmiūro* lygtimi:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{bc}{1 + bc}; \quad (6.16)$$

čia Γ – adsorbuotos medžiagos kiekis pusiausvyros metu; Γ_{∞} – didžiausias medžiagos kiekis, kuris gali būti adsorbuotas; b – konstanta; c – medžiagos koncentracija tirpale.

Pagal *Lengmiūrą*, kietos medžiagos paviršiuje yra vietų su mažiausia energija, kuriose iš tirpalo gali adsorbuotis molekulės arba jonai, sudarydami monomolekulinį sluoksnį. Tokių vietų skaičių nusako didžiausias medžiagos kiekis Γ_{∞} kuris gali būti adsorbuotas. Nedidelių koncentracijų srityje izoterma yra tiesinė. Kai $b \cdot c \ll 1$, vardiklis lygtyje (6.16) tampa lygus 1. Todėl:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot b \cdot c = K \cdot c;$$

čia K – koeficientas.

Tai tiesinės adsorbcijos lygtis.

Kartais adsorbuotos medžiagos kiekio priklausomybė daug skiriasi nuo grafike pavaizduotos adsorbcijos izotermos. Taip gali atsitikti dėl kelių priežasčių.

1. Adsorbento paviršiuje susidaro ne monomolekulinis, bet polimolekulinis sluoksnis, kurio neįvertina Lengmiūro teorija.

2. Adsorbentų paviršius yra nevienalytis. Adsorbuojantis dviem ar daugiau medžiagų, adsorbuotos medžiagos kiekis priklauso ne tik nuo jos koncentracijos, bet ir nuo *giminingumo adsorbentui*. Pastarasis turi didelę reikšmę ir vienos medžiagos adsorbcijos metu. Tačiau adsorbuojantis dviem ar trimis medžiagoms tai ypač aktualu, kadangi vienos adsorbuotos medžiagos gali būti išstumtos kitų medžiagų, pasižyminčių didesniu giminingumu adsorbentui, nors pastarųjų koncentracija būtų mažesnė.

Jonų adsorbcija nuosėdų paviršiuje apibūdinama (6.16) lygtimi, tačiau turi ypatumų lyginant su molekulių adsorbcija. Ši ypatybė susieta su jono kristalo adsorbcija ir jono krūviu. Pagal *Paneto-Fajanso-Gano* taisyklę, nuosėdos iš tirpalo adsorbuoja tuos jonus, kurie yra mažiausiai tirpūs ir disocijuoti junginiai su vienu iš nuosėdų jonų. Pirmiausiai nuosėdų paviršiuje adsorbuojasi tie jonai, iš kurių sudarytos nuosėdos ir kurių yra perteklius. Pavyzdžiui, nusodinant SO_4^{2-} jonus BaCl_2 , iš pradžių, kol BaSO_4 visiškai nusėda, nuosėdų paviršiuje adsorbuojasi SO_4^{2-} jonai, kurių tuo metu yra perteklius. Kai BaSO_4 visiškai nusodintas, nuosėdų paviršiuje pradeda adsorbuotis Ba^{2+} jonai, kurie yra taip pat giminingi ir jų yra perteklius. Ba^{2+} jonai sudaro *pirminį* adsorbcinį sluoksnį, kuris yra gana tvirtas. Prie šio sluoksnio pritraukiami priešingo krūvio jonai, tarkime Cl^- , kurie sudaro *antrinį difuzinį* sluoksnį. Šie jonai sudaro mažiausiai tirpų ar disocijuotą junginį su pirminio sluoksnio jonais.

Adsorbuotų jonų kiekis priklauso nuo nuosėdų paviršiaus. Mažakristalės ir amorfinės nuosėdos adsorbuoja daugiau jonų nei stambiakristalės nuosėdos. Keliant temperatūrą adsorbcija mažėja.

6.6.2. Okliuzija

Okliuzija yra sąsėdis, kurio metu priemaišos patenka į kristalų vidų. Pagrindinė okliuzijos priežastis yra nepusiausvyrosi adsorbcija, kurios metu nuosėdų dalelių augimo greitis viršija adsorbcinės pusiausvyros susidarymo greitį. Pavyzdžiui, nusodinant SO_4^{2-} jonus BaCl_2 tirpalu, proceso pradžioje nenusodintus SO_4^{2-} jonus BaSO_4 nuosėdos adsorbuoja į pirmąjį adsorbcinį sluoksnį, o į antrąjį sluoksnį traukiami priešingo krūvio (pavyzdžiui, Na^+) jonai. Lėtai pilant BaCl_2 nusodikli, BaSO_4 nuosėdų paviršiuje adsorbuoti Na^+ jonai dėl adsorbcinės pusiausvyros perstūmimo keičiami Ba^{2+} jonais, ir BaSO_4 kristalai auga. Jei BaCl_2 tirpalas pilamas greitai, adsorbcinės pusiausvyros poslinkis būna nedidelis, todėl Na^+ jonai nespėja “pasitraukti” iš BaSO_4 kristalo ir lieka jo viduje - vyksta *okliuzija*.

Kartais gali vykti *mechaninė okliuzija*. Tai mechaninis priemaišų ar tirpiklio įtraukimas į kristalų vidų.

6.6.3. Izomorfizmas

Izomorfizmas - jonų savybė pakeisti vienus kristale esančius jonus kitais. Proceso metu susidaro kintamos sudėties fazės: mišrūs kristalai arba kietieji tirpalai. Šio proceso metu vienos medžiagos kristalai auga jai *izomorfiškos* medžiagos sočiajame tirpale, nes vienos medžiagos kristalai sužadina kitos izomorfinės medžiagos kristalizaciją iš persotinto tirpalo. Joninių junginių izomorfizmas pasireiškia, kai:

- komponentai yra vienos stecheometrinės formulės: KA ($NaCl$, $AgCl$) ar KAX_4 ($BaSO_4$, $CaSO_4$);
- komponentų kristalo gardelės tipas yra tas pats;
- jonų spinduliai gardelėje yra panašūs (nukrypimai iki 6 %), pavyzdžiui, Na^+ jonų spindulys $r = 0,98$ Å, Ag^+ jono - $r = 1,13$ Å. Šie jonai yra izomorfiški ir gali pavaduoti gardelėje vienas kitą: $NaCl$ ir $AgCl$ sudaro kietus tirpalus, nors jų savybės yra skirtingos. Tuo tarpu K^+ jono spindulys $r = 1,33$ Å yra per didelis lyginant su Na^+ spinduliu, todėl Na^+ ir K^+ nėra izomorfiški.

Izomorfinius reiškinius tyrė V. Chlopinas, kuris mikrokomponentų įsiskverbimui į makrokomponentų kristalo gardelę panaudojo radioaktyviuosius izotopus. Pastarieji elgiasi taip pat, kaip atitinkami neradioaktyvieji elementai. Radioaktyviųjų izotopų pagalba galima aptikti minimalius elementų kiekius. Izomorfiniam sąsėdžiui tinka Chlofino taisyklė:

$$D = \frac{x}{y} \cdot \frac{1-y}{1-x} \quad (6.17)$$

čia D – kristalizacijos koeficientas, nepriklausantis nuo koncentracijos; x – mikrokomponento, įeinančio į nuosėdų sudėtį, dalis; y – makrokomponento, įeinančio į nuosėdų sudėtį, dalis.

Chlofino taisyklė įgalina numatyti mikrokomponento išskyrimo iš tirpalo sąlygas.

6.6.4. Sąsėdžio reikšmė cheminei analizei

Sąsėdžio procesai dažniausiai neigiamai įtakoja cheminę analizę. Sąsėdžio metu yra užteršiamos pagrindinio makrokomponento nuosėdos, o tai turi neigiamos įtakos gravimetrinės ir titrimetrinės analizės tikslumui.

Sąsėdį galima sumažinti šiais būdais:

- parinkti tinkamiausią analizės eigą,
- parinkti tinkamiausią nusodiklį,
- parinkti tinkamas nusodinimo sąlygas: temperatūrą, koncentraciją, terpę ir kitus veiksnius,
- pašalinti sąsėdyje dalyvaujančius jonus kitais jonais ir t.t.

Kartais sąsėdžio procesas naudojamas mikrokomponentų išskyrimui iš tirpalų ir jų koncentravimui. Šiuo atveju sąsėdžio procesui sudaromos palankiausios sąlygos.

6.7. Gravimetrinė analizė

Gravimetrinė analizė pagrįsta medžiagos masės, vadinamos *gravimetrine forma*, nustatymu. Gravimetrinė forma dažniausiai gaunama nusodinant nustatomąjį komponentą iš tirpalo nuosėdų pavidalu. Nuosėdos nuo tirpalo atskiriamos jas filtruojant ar centrifuguojant. Po to jos praplaunamos, džiovinamos arba iškaitinamos ir pasveriamos. Pagal gautų nuosėdų masę apskaičiuojamas nustatomo komponento kiekis analizuojamajame objekte. Gravimetrinė forma gali būti gauta naudojant kitus būdus. Pavyzdžiui, norint nustatyti pelenų kiekį kietame kure, jo bandinys sveriamas, sudeginamas, o po sudeginimo sveriamas pelenų kiekis. Nustatant adsorbuotą, kristalizacinį ar konstitucinį vandenį, medžiagos kaitinamos iki tokios temperatūros, kurioje vanduo visiškai (kartais iš dalies) pašalinamas iš medžiagos. Gravimetrinė forma yra medžiagos likutis po kaitinimo. Priešingai, vandens garų sugėrimui galima naudoti adsorbentus. Pavyzdžiui, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ bevandenė druska. Šiuo atveju gravimetrine forma tampa vandens garus adsorbavusi ir pasunkėjusi magnio perchlorato masė.

Gravimetrinė analizė naudojama pagrindinių tiriamojo objekto komponentų nustatymui.

6.7.1. Nusodinamoji forma

Mažai tirpus junginys, kurio pavidalu iš tiriamojo tirpalo nusodinamas analizuojamasis komponentas, vadinamas *nusodinamoja forma*.

Reakcija, kurios metu gaunama nusodinamoji forma, privalo būti *būdingoji*, t.y., jei nusodiklis sudaro nuosėdas su kitais analizuojamos medžiagos komponentais, tokios reakcijos panaudoti negalima. Būdingumą kartais galima pasiekti reguliuojant tirpalų pH bei naudojant kompleksinius junginius. Pavyzdžiui, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pavidalo Ca^{2+} jonų negalima nusodinti, jei analizuojamajame tirpale yra Pb^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} ir kitų jonų. Tačiau *kompleksonas III* suriša visus minėtus katijonus (kai terpės pH 4) į patvarius kompleksinius junginius, kurie nebetrukdo nusodinti ir analizuoti $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ druskos.

Nusodinamoji forma turi pasižymėti šiomis savybėmis:

- mažu tirpumu, t.y. tirpumo sandauga turi būti $Ts < 10^{-8}$,
- sudaryti stambius, neužterštus kristalus, kurie gerai filtruojami, neužkemša filtro porų (amorfinės nuosėdos ir koloidinės medžiagos lėtai filtruojamos, užkemša filtro poras bei adsorbuoja iš tirpalo pašalines medžiagas ir apsunkina analizę; smulkiakristalinės medžiagos nuosėdos lengvai praeina pro filtro poras ir analizės duomenys tampa nepatikimi),
- lengvai virsti sveriamos, t.y. gravimetrinės formos, medžiaga.

Kiti svarbūs veiksniai, turintys įtakos nusodinamajai formai yra:

- nusodinamos formos jonų protolizė,
- kompleksinių junginių susidarymas,
- oksidacijos–redukcijos reakcijos,
- temperatūra,
- nusodiklio kiekis,
- pašalinės medžiagos,
- teisingas nuosėdų praplovimas.

Daugelis šių veiksnių turi tiesioginės įtakos nusodinamosios formos tirpumui bei jos visiškam nusodinimui, todėl į juos būtina atsižvelgti.

6.7.2. Gravimetrinė forma

Medžiaga, kurios masė randama ją sveriant analitinėmis svarstyklėmis, vadinama tos medžiagos *gravimetrine (sveriamąja) forma*. Medžiagos svėrimas yra paskutinis gravimetrinės analizės etapas. Svėrimo rezultatų tikslumui ir patikimumui užtikrinti gravimetrinė forma turi atitikti šiuos reikalavimus:

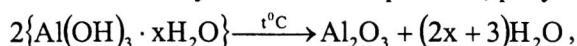
- turėti apibrėžtą, pastovią ore cheminę sudėtį, kurią žinant galima būtų apskaičiuoti nustatomos jos sudėtinės dalies kiekį;
- būti chemiškai patvaria, t.y. mažai higroskopiška, nesugerti drėgmės, anglies dioksido, nesiredukuoti filtro anglimi ir nesioksiduoti ore esančiu deguonimi.

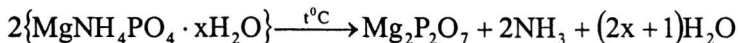
Gravimetrinė forma gaunama iš nusodinamosios formos dviem būdais:

- nuosėdas džiovinant,
- nuosėdas kaitinant.

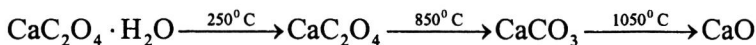
Nuosėdos džiovinamos tuo atveju, kai aukštesnėje temperatūroje jos skyla. Pavyzdžiui, kiekybiškai nustatant Pb^{2+} jonus gravimetrinė forma - $Pb(OH)(SCN)$ yra stabili tik kambario temperatūroje, todėl praplautos vandeniu nuosėdos džiovinamos, papildomai jas praplovus nedideliu kiekiu etanolio ar eterio. Po to nuosėdos galutinai išdžiovinamos iki gravimetrinės formos vakuuminiame eksikatoriuje. Dažniausiai nuosėdos yra džiovinamos džiovykloje 105 – 130 °C temperatūroje.

Nuosėdos yra kaitinamos, jei džiovinant medžiagą negaunama pastovios masės ir sudėties gravimetrinė forma. *Pastovioji masė* yra kriterijus, parodantis, kad visas nusodinamasis junginys yra gravimetrinės formos. Esantis šioje formoje junginys neturi jokių priemaišų (tirpiklio, okliuduoto vandens, adsorbuotos amonio druskos ir kt.). Nuosėdos kaitinamos iki pastovios masės įvairiose temperatūrose (500 – 1200 °C). Okliuduotas vanduo iš nuosėdų pašalinamas esant 300 – 400 °C temperatūrai. Dažnai nuosėdos kaitinamos aukštesnėje temperatūroje, priklausomai nuo jų fizikinių ir cheminių savybių, kol nekeičia savo cheminės sudėties. Pavyzdžiui, $BaSO_4$ nuosėdų nusodinamoji ir gravimetrinė formos sutampa, nes abi jos yra tos pačios cheminės sudėties. Tačiau kaitinant dažnai vyksta cheminiai procesai, pavyzdžiui:





Kartais kaitinant nuosėdas vyksta įvairūs cheminiai procesai, kurių gravimetrinė forma tiesiogiai priklauso nuo temperatūros. Pavyzdžiui, kaitinant $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vyksta pakitimai, kol gaunama gravimetrinė forma – CaO :



6.7.3. Gravimetrinės analizės atlikimas

Gravimetrinės analizės metu atliekamos šios operacijos:

- tiriamos medžiagos paruošimas (susmulkinimas) analizei ir bandinio paėmimas,
- bandinio tirpinimas,
- nusodinimas,
- patikrinimas, ar medžiaga visiškai nusodinta,
- filtravimas ir nuosėdų praplovimas,
- nuosėdų išdžiovinimas,
- nuosėdų iškaitinimas,
- nuosėdų svėrimas,
- gravimetrinės analizės metu gautų rezultatų skaičiavimas.

Bandinio džiovimo, paėmimo ir tirpinimo operacijos aprašytos praktinėje dalyje.

Nusodinimas. Nusodinimas dažniausiai atliekamas 250 ml talpos stiklinėse, naudojant karštus tirpalus. Karštuose tirpaluose susidaro stambiakristalės nuosėdos, kurios yra lengviau nufiltruojamos. Negalima tirpalų virinti, kad dalis medžiagos neišsitaškytų. Prieš nusodinimą būtina patikslinti tirpalo terpės pH vertę bei apskaičiuoti nusodiklio kiekį. Nusodiklio tūris apskaičiuojamas pagal reakcijos, vykstančios nusodinimo metu, lygtį. Tačiau dėl visiško nusodinimo ekvivalentiško nusodiklio kiekio nepakanka. Dažniausiai imamas 10 %, kartais iki 1,5 karto didesnis apskaičiuoto nusodiklio tūrio perteklius.

Nusodiklis pilamas į tirpalą su nusodinamąja medžiaga nedidele srovele. Pastarasis yra maišomas stikline lazdele, ant kurios galo standžiai užtempiamas 10 – 15 mm pločio guminis ar silikoninis žiedas. Šiuo ant lazdelės esančiu žiedu nuimamos prie stiklinės sienelių prilipusių nuosėdų (nusodinamosios formos) liekanos.

Dažnai nuosėdos paliekamos nusistovėti ilgesnį laiką. Tačiau, jei nuosėdos pasižymi didesne adsorbcine geba arba jei pereina į koloidinę būseną, jos ilgesniam laikui po nusodinimo stovėti nepalieka.

Visiškas nusodinimas. Atliekant gravimetrinę analizę būtina įsitikinti, ar nusodinamoji medžiaga visiškai virsta nusodinamąja forma. Ši operacija atliekama taip: į tirpalą su nusistovėjusiomis nuosėdomis atsargiai stiklinės sienoje įlašinami keli lašai nusodiklio ir stebima vieta, kur nuteka šie lašai. Jeigu šioje vietoje tirpalas nesidrumscia, vadinasi, nusodinimo operacija atlikta gerai.

Labai didelis nusodiklio perteklius gali sumažinti gravimetrinės analizės tikslumą

dėl šių priežasčių:

- dėl nusodinamosios formos nuosėdų tirpumo padidėjimo,
- dėl rūgščių druskų bei kompleksinių junginių susidarymo,
- dėl druskų efekto ar sąsėdžio procesų, kurių metu kinta nusodinamosios formos masė.

Filtravimas. Filtravimui naudojami įvairaus poringumo popieriniai filtrai, filtruojantys *Gučo* tigliai bei piltuvėliai. Daugelis nuosėdų filtruojamos popieriniais bepeleniais filtrais, kuriuos sudeginus, pelenų masė yra ne didesnė kaip 10^{-4} g. Prieš filtravimą būtina žinoti, kokio dydžio ir poringumo (tankio) filtras reikalingas. Bepeleniai filtrai skirstomi pagal jų skersmenį ir popieriaus tankį. Dažniausiai vartojami 5, 7, 9 ir 11 cm skersmens filtrai. Skersmuo priklauso nuo nuosėdų tūrio. Jos turi užimti ne daugiau kaip pusę filtravimo piltuvėlio (kūgio) tūrio.

Filtravimo greitis priklauso nuo filtro tankio. Filtro tankis, skersmuo ir pelenų kiekis po sudeginimo nurodomas ant paketėlio etiketės. Filtrai yra kelių rūšių:

- reti, greitai filtruojantys filtrai naudojami amorfinėms (pavyzdžiui, $\text{Fe}(\text{OH})_3$) nuosėdoms filtruoti,
- vidutinio tankio filtrai naudojami daugeliui kristalinių nuosėdų filtruoti,
- tankūs, lėtai filtruojantys filtrai skirti smulkiakristalėms nuosėdoms (pavyzdžiui, BaSO_4) filtruoti.

Įvairiose šalyse gaminamų filtrų tankis, filtravimo greitis nurodomas jų etiketėse. Filtrų klasifikacija taip pat būna įvairi (pavyzdžiui, smulkiakristalėms nuosėdoms (BaSO_4) filtruoti naudojamas labai tankus filtras, būtent *Vatmano* Nr. 42, arba filtras su mėlyna juosta). Vidutinio kristališkumo nuosėdoms filtruoti naudojamas vidutinio tankio filtras *Vatmano* Nr. 40 arba filtras su balta juosta. Amorfinėms nuosėdoms ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) filtruoti naudojami greitai filtruojantys *Vatmano* Nr. 41 arba su juoda ar raudona juosta filtrai.

Parinkus reikiamo skersmens ir tankio filtrą, renkamas piltuvėlis. Jis turi būti tokio skersmens, kad įdėto į piltuvėlį filtro kraštai būtų 5–10 mm žemiau piltuvėlio kraštų. Filtras įdedamas į piltuvėlį, išskleidžiamas, suvilgomas distiliuotu vandeniu ir prispaudžiamas prie piltuvėlio sienelių taip, kad tarp stiklo ir popieriaus neliktų oro burbuliukų. Tai pagreitina filtravimą. Blogai įdėjus filtrą, lėčiau filtruojama. Piltuvėlis su gerai prigludusiu filtru įstatomas į stovo žiedą ir po juo pastatoma stiklinė filtratui surinkti.

Filtruojantys tigliai. Filtravimas, naudojant filtruojančius tiglius, yra patogesnis ir greitesnis nei filtravimas per popierinius filtrus. Kristalinės ir varškės pavidalo (AgCl) nuosėdos filtruojamos *Gučo* tigliais su asbestinio pluošto filtrais. Nuosėdos, kurios kaitinamos žemesnėje nei 500°C temperatūroje, filtruojamos per stiklinius filtruojančius tiglius. Po panaudojimo tokie tigliai išvalomi HNO_3 ar kitais praplovimo tirpalais.

Stikliniai filtruojantys tigliai yra skirtingo poringumo. Smulkiakristalėms nuosėdoms filtruoti naudojami *F* tipo tigliai, vidutinio kristališkumo (sidabro halogenidai) nuosėdoms filtruoti naudojami vidutinio poringumo *M* filtrai. Stambiakristalės nuosėdos

filtruojamos per *C* tipo tiglius.

Filtruojantys tigliai iš porceliano naudojami tuo atveju, kai nuosėdos iškaitinamos aukštesnėje nei 500 °C temperatūroje. Naudojant filtruojančius tiglius, būtina naudoti vakuuminius siurblius, apsauginę stiklinę bei filtravimo indą, *Bunzeno* kolbą.

Nuosėdų dekantavimas ir praplovimas. Nupylus beveik visą tirpalą nuo nuosėdų ant filtro, nuosėdos toliau praplaunamos dekantuojant. Prilipusios prie stiklinės sienelių nuosėdų dalelės nuplaunamos plona srovele plovimo tirpalu. Po to nuosėdos sudrumsčiamos, maišant jas stikline lazdele, ir paliekamos nusistovėti, kol skystis virš nuosėdų pasidaro beveik skaidrus. Nuosėdų praplovimą dekantuojant pakartojame 2–3 kartus.

Analizės rezultatų tikslumas priklauso nuo tinkamai parinkto praplovimo tirpalo bei jo kiekio. Jei nuosėdos truputį tirpsta vandenyje, būtina jas praplaunant pridėti į vandenį medžiagos, turinčios bendrą joną su nuosėdomis. Jei nuosėdos karštame skystyje netirpsta, tuomet naudojamas karštas praplovimo skystis ir filtravimas pagreitėja. Be to, aukštesnėje temperatūroje dažniausiai didėja priemaišų tirpumas. Jeigu praplaunamos nuosėdos turi tendenciją pereiti į koloidinę būklę, tai į praplovimo skystį pridedame elektrolito, skatinančio koloidinio tirpalo koaguliaciją. Elektrolitais dažnai naudojamos amonio druskos. Plovimo skysčio kiekis priklauso nuo nuosėdų savybių. Amorfines, drebučių pavidalo nuosėdas reikia plauti ilgiau nei kristalines. Nuosėdos praplaunamos greičiau, jei plovimo skystis pilamas mažomis porcijomis. Pilant kiekvieną porciją reikia laukti, kad skysčio virš nuosėdų liktų kuo mažiau. Be to, dekantuojant iš stiklinės nuosėdos praplaunamos greičiau, nei jas praplaunant ant filtruojamojo popieriaus ar tiglio. Baigus nuosėdų praplovimą, dar kartą patikriname, ar filtratas nebeturi priemaišų. Pavyzdžiui, tikrinant, ar iš nuosėdų ant filtro visiškai išplauti tirpūs chloridai, į mėgintuvėlį įpilama po keletą mililitrų AgNO_3 ir HNO_3 tirpalų. Į šį mėgintuvėlį papildomai iš po filtro surenkama 1–2 ml filtrato. Jeigu mėgintuvėlyje drumzlių nėra, vadinasi, nuosėdos visiškai praplautos.

Nuosėdų džiovinimas. Stikliniuose filtruojančiuose tigliuose nufiltruotos nuosėdos dažniausiai džiovinamos elektrinėse džiovinimo spintose 120 °C temperatūroje. Jei nuosėdos yra popieriniame bepeleniame filtre - mėgintuvėlyje, jos džiovinamos džiovinimo spintoje kartu su piltuvėliu ≈ 110 °C temperatūroje, po to sveriamos arba deginamos atviroje degiklio liepsnoje ir iškaitinamos porcelianiniuose tigliuose.

Nuosėdų kaitinimas. Tais atvejais, kai nusodinamoji forma ir gravimetrinė forma yra skirtingos arba dėl kitų priežasčių, pavyzdžiui, priemaišų pašalinimo, pastovaus svorio gavimo, nuosėdos yra kaitinamos. Šiai operacijai naudojami porcelianiniai tigliai, kartais platininiai tigliai. Juos galima kaitinti aukštoje temperatūroje (iki ≈ 1000 °C) elektrinėje mufelinėje krosnyje ar tiesiogine degiklio liepsna. Porcelianiniuose tigliuose negalima lydyti ir kaitinti šarmų, karbonatų, fluoridų, kurie reaguoja tiesiogiai su porcelianu. Užrašas ant porcelianinio tiglio daromas dar nepadengus glazūra tiglio dugno FeCl_3 druskos tirpalu. Kaitinant tiglį užrašas yra fiksuojamas. Degiklio liepsnoje tiglis kaitinamas naudojant porcelianinį trikampį. Naudotas tiglis valomas nuo priemaišų

koncentruotomis HCl, HNO₃ rūgštimis ar jų mišiniais.

Iškaitintas tiglio aušinamas ir laikomas eksikatoriuje, sveriamas kambario temperatūroje analizinėmis svarstyklėmis. Tiglio masė po pakartotinio kaitinimo turi skirtis ne daugiau kaip $\pm 0,0004$ g. Jei šis skirtumas yra didesnis, tiglio dar kartą kaitinamas, kol pasiekama *pastovi tiglio masė*.

Dažnai nuosėdos sudeginamos ir kaitinamos kartu su popieriniu bepeleniu filtru pastovios masės tiglyje. Prieš deginimą ir kaitinimą filtras su nuosėdomis išimamas iš piltuvėlio ir, atsargiai sulanksčius, dedamas į tigli. Po to tiglio įstatomas į porcelianinį trikampį, uždengiamas specialiu porcelianiniu dangteliu ir atsargiai kaitinamas nedidele degiklio liepsna. Dangtelis atsargiai nuimamas ir stebima, kad filtras pamažu rusentų, bet neužsidegtų. Po to liepsna padidinama, kad suanglėjęs filtras iki galo iškaistų, ir dar kaitinama 10–15 min. Karštas tiglio su nuosėdomis tiglinėmis replėmis atsargiai pernešamas į eksikatorį, ataušinamas ir sveriamas. Skirtumas tarp dviejų paskutiniųjų svėrimų turi būti ne didesnis kaip $\pm 0,0004$ g.

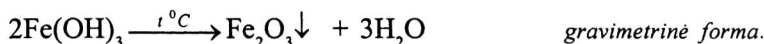
Jei gravimetrinė forma gaunama dar aukštesnėje temperatūroje, tai iškaitintos degiklio liepsnoje nuosėdos toliau kaitinamos elektrinėje mufelinėje krosnyje iki pastovios masės.

6.7.4. Gravimetrinės analizės duomenų apskaičiavimas

Svėrinio apskaičiavimas. Svėrinium vadinamas analizei reikalingas medžiagos kiekis. Medžiagos kiekis priklauso nuo procentinės komponento dalies bandinyje ir nuo nusodinamosios formos pobūdžio. Jei gravimetrinė forma gaunama iš amorfinių, didelį tūrį užimančių nuosėdų, imamas toks svėrinio kiekis, kad gravimetrinės formos masė būtų $0,1 \div 0,15$ g. Jei gravimetrinė forma gaunama iš kristalinių nuosėdų, tai svėrinys turi būti toks, kad iškaitintų nuosėdų masė būtų $0,3 \div 0,5$ g.

6.10 pavyzdys. Reikia apskaičiuoti minimalią geležies rūdos svėrinio, turinčio ~ 10 % geležies, masę, atliekant gravimetrinį geležies kiekio nustatymą rūdoje.

Sprendimas. Gravimetrinės analizės metu vyksta šios reakcijos:



Minimali svėrinio masė ($m_{\min}$) apskaičiuojama pagal lygtį:

$$m_{\min} = \frac{nA_{\text{Fe}} \cdot 0,1 \cdot 100}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot p} = \frac{2 \cdot 55,85 \cdot 0,1 \cdot 100}{159,7 \cdot 10} = 0,7 \text{ g};$$

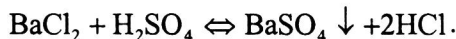
čia n – Fe atomų skaičius Fe₂O₃ molekulėje; A_{Fe} – Fe atominė masė; 0,1 –

analitinių svarstyklių paklaida sudaro $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ g ir neturi viršyti 0,1 % minimalios gravimetrinės formos; $M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ molekulinė gravimetrinė formos masė; p – procentinis nustatomos medžiagos (Fe) kiekis rūdoje.

Nusodiklio kiekio apskaičiavimas. Nusodiklio kiekis apskaičiuojamas pagal reakcijos lygtį, kuri vyksta nusodinimo metu, t.y. nusodinamosios formos susidarymo metu.

6.11 pavyzdys. Reikia apskaičiuoti 0,5 mol/l sieros rūgšties tūrį, reikalingą visiškam Ba^{2+} jonų nusodinimui 0,5 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ formoje.

Sprendimas. Nusodinimo reakcijos lygtis:



Apskaičiuojame nusodinamosios formos ir nusodiklio molekulinės mases:

$$M_{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 244,3 \text{ g/mol};$$

$$M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98 \text{ g/mol}.$$

Perskaičiuojame, kiek H_2SO_4 tūrio reikės nusodinimui:

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{98 \cdot 0,5}{244,3} = 0,2 \text{ g}.$$

Apskaičiuojame H_2SO_4 rūgšties masę, reikalingą nusodinimui:

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = (M \cdot V \cdot c),$$

iš čia

$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m}{M \cdot c} = \frac{0,2}{98 \cdot 0,5} = 0,0041 = 4 \text{ ml}.$$

4 ml yra minimalus H_2SO_4 tūris, reikalingas Ba^{2+} jonų nusodinimui.

Praktiškai visada imamas nusodiklio perteklius, kuris siekia 50 % ir daugiau negu teoriškai apskaičiuota. Nusodiklio perteklius apskaičiuojamas kaip pateikta 6.12 pavyzdyje.

6.12 pavyzdys. Reikia apskaičiuoti H_2SO_4 perteklių, kuris būtinas visiškam Pb^{2+} jonų nusodinimui iš 200 ml švino druskos tirpalo. $Ts_{(\text{PbSO}_4)} = 1,8 \cdot 10^{-8}$.

Sprendimas. Nusodinimas yra visiškas, jei tirpale likusios medžiagos masė nedidesnė už $1 \cdot 10^{-4}$ g ir neviršija analitinių svarstyklių svėrimo paklaidos. Vadinasi, 200 ml tirpalo turi likti ne daugiau kaip $1 \cdot 10^{-4}$ g PbSO_4 . Molio masė $M_{\text{PbSO}_4} = 303 \text{ g/mol}$. Pb^{2+} koncentracija tirpale neturi viršyti šios vertės:

$$c_{\text{Pb}^{2+}} \leq \frac{m_{\text{PbSO}_4}}{V \cdot M_{\text{PbSO}_4}} = \frac{1 \cdot 10^{-4}}{0,2 \cdot 303} \leq 1,65 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}.$$

Apskaičiuojame, kokiai SO_4^{2-} jonų koncentracijai esant Pb^{2+} jonai bus visiškai nusodinti iš tirpalo:

$$c_{\text{SO}_4^{2-}} \geq \frac{T_{s(\text{PbSO}_4)}}{c_{\text{Pb}^{2+}}} \geq \frac{1,8 \cdot 10^{-8}}{1,65 \cdot 10^{-6}} \geq 1,09 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}.$$

Vadinasi, H_2SO_4 perteklius visiškam Pb^{2+} nusodinimui turi būti $1,09 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$.

Procentinio medžiagos kiekio apskaičiavimas bandinyje. Dažniausiai reikia apskaičiuoti analizuojamojo bandinio nustatomo komponento kiekį procentais, todėl reikia žinoti tikslią svėrinio masę, gautų gravimetrinės formos nuosėdų masę bei jų cheminę formulę. Tačiau kartais analizuojamojo bandinio cheminę formulę gali būti nežinoma.

6.13 pavyzdys. Gravimetriškai analizuojant 0,8105 g lydinio, gauta 0,5008 g Al_2O_3 . Reikia apskaičiuoti procentinį aliuminio kiekį lydinyje.

Sprendimas. Nustatome, kiek aliuminio yra jo okside Al_2O_3 . Apskaičiuojame Al_2O_3 molekulinę masę:

$$M_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 101,96 \text{ g/mol}.$$

Aliuminio atominė masė yra

$$A_{\text{Al}} = 26,98 \text{ g/mol}.$$

Išvertiname, kad Al_2O_3 molį sudaro du atomai Al. Sudarome proporciją:

$$101,96 \text{ g Al}_2\text{O}_3 - 2 \cdot 26,98 \text{ g Al}$$

$$\underline{0,5008 \text{ g Al}_2\text{O}_3 - x \text{ g Al}}$$

$$x = 0,2651 \text{ g Al}.$$

Apskaičiuojame procentinį aliuminio kiekį lydinyje.

Apskaičiuotas aliuminio kiekis atitinka jo kiekį svėrinyje. Sudarome ir išsprendžiame proporciją:

$$0,8105 \text{ g lydinio} - 0,2651 \text{ g Al}$$

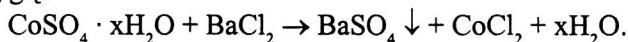
$$\underline{100 \text{ g lydinio} - x \text{ g Al}}$$

$$x = 32,71\% \text{ Al}.$$

6.14 pavyzdys. Reikia apskaičiuoti, kiek molekulių kristalizacinio vandens yra kobalto sulfate. Atliekant gravimetrinę analizę, iš 0,4800 g jo

svėrinio gauta 0,3985 g bario sulfato nuosėdų.

Sprendimas. Nusodinamoji ir sveriamoji formos gaunamos pagal reakcijos lygtį:



Apskaičiuojame molekulinės mases:

$$M_{\text{CoSO}_4} = 154,99 \text{ g/mol}; \quad M_{\text{BaSO}_4} = 233,40 \text{ g/mol}; \quad M_{\text{H}_2\text{O}} = 18,00 \text{ g/mol}.$$

Apskaičiuojame bevandenio kobalto sulfato kiekį, iš kurio galima gauti 0,3985g bario sulfatų nuosėdų:

$$\begin{array}{rcl} 233,4 \text{ g BaSO}_4 \text{ nusodinti reikia } & -154,99 \text{ g CoSO}_4 & \\ 0,3985 \text{ g BaSO}_4 & - & x \text{ g CoSO}_4 \\ \hline x = 0,2646 \text{ g CoSO}_4. & & \end{array}$$

Iš skirtumo apskaičiuojame vandens kiekį gramais svėrinyje:

$$0,4800 - 0,2646 = 0,2154 \text{ g H}_2\text{O}.$$

Vandens kiekis gramais kristalohidrato molekulėje:

$$\begin{array}{rcl} 0,4800 \text{ g CoSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} - 0,2154 \text{ g H}_2\text{O} & & \\ (154,99 + x) \text{ g CoSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} - x \text{ g H}_2\text{O} & & \\ (154,99 + x) \cdot 0,2154 = 0,4800 \cdot x & & \\ \hline x = 126,15 \text{ g H}_2\text{O}. & & \end{array}$$

Vandens molekulių skaičius kristalohidrate apskaičiuojamas iš proporcijos:

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ molekulė H}_2\text{O sveria } & -18,0 \text{ g} & \\ x \text{ molekulių H}_2\text{O sveria } & -126,15 \text{ g} & \\ \hline x = 7 \text{ molekulės H}_2\text{O}. & & \end{array}$$

Vadinasi, analizuojamojo kobalto sulfato formulė yra $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

6.7.5. Metodo analizinės galimybės

Pagrindinis gravimetrinės analizės privalumas – jos tikslumas. Analizės paklaidos paprastai sudaro $0,1 \div 0,2 \%$. Gravimetriškai analizuojant sudėtingesnius junginius, kai reikia atskirti ir koncentruoti atskirus junginio komponentus, analizės paklaidos didėja. Šios analizės privalumas yra tai, kad atliekant analizę šiuo metodu nereikia standartizuoti ir graduoti pagal standartinius pavyzdžius analizuojamųjų komponentų. Gravimetrinės analizės rezultatų apskaičiavimas labai paprastas: tereikia žinoti junginių molekulinės mases bei jų stecheometrinius santykius.

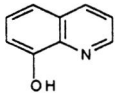
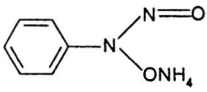
Pagrindiniai gravimetrinės analizės trūkumai:

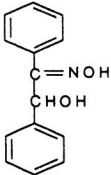
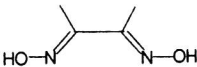
- didelės darbo sąnaudos,
- ilga analizės trukmė.

Dėl šių trūkumų ši analizė retai naudojama greitos kontrolės tikslams, kai nereikia ypatingo tikslumo, tačiau moksliniuose tyrimo darbuose neapsieinama be tikslios gravimetrinės analizės.

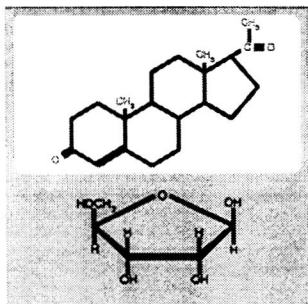
Gravimetrinės analizės metodu galima nustatyti beveik visus cheminius elementus. Daugelis metodikų pagrįstos *tiesioginiu* nustatymu, kai iš analizuojamojo bandinio nusodinamas nustatomasis elementas ir jis sveriamas. Kiti cheminiai elementai, šarminių ir kitų metalų junginiai analizuojami *netiesioginio* nustatymo būdu. Pirmiausiai nusodinami du komponentai, kaitinant gaunamos gravimetrinės formos, kurios sveriamos. Po to vienas iš komponentų paverčiamas kita gravimetrine forma ir vėl sveriamas.

6.3 lentelė. Gravimetrinės analizės taikymas įvairių elementų nustatymui

Eil. Nr.	Elementas	Nusodiklis	Trumpas aprašymas
1	2	3	4
1	Aluminis (Al)	1) 8-hidroksichinolinis  2) NH_4OH	1) Nusodinamas $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$ forma ir sveriamas 2) Nusodinamas $\text{Al}(\text{OH})_3$ forma, kaitinamas iki Al_2O_3 formos ir sveriamas
2	Arsenas (As)	1) H_2S rūgščioje 9mol/l terpėje 2) NH_4OH	1) Nusodinamas As_2S_3 forma 2) Nusodinamas $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ forma, kaitinamas ir sveriamas $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ forma
3	Baris (Ba)	1) H_2SO_4 2) K_2CrO_4	1) Nusodinamas BaSO_4 forma, kaitinamas ir sveriamas 2) Nusodinamas BaCrO_4 forma, sveriamas
4	Bismutas (Bi)	1) H_2S 2) Kupferonas – N-nitrozofenilhidroksilamino amonio druska 	1) Nusodinamas Bi_2S_3 forma ir sveriamas 2) Nusodinamas Bi_2O_3 forma, kaitinamas ir sveriamas
5	Bromas (Br)	AgNO_3	Nusodinamas AgBr forma ir sveriamas

1	2	3	4
6	Kadmis (Cd)	H ₂ S	Nusodinamas CdS forma, pervedamas į CdSO ₄ formą ir sveriamas
7	Kalcis (Ca)	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	Nusodinamas $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{850^\circ\text{C}} \text{CaCO}_3 \xrightarrow{1000^\circ\text{C}} \text{CaO}$
8	Chloras (Cl)	AgNO ₃	Nusodinamas AgCl forma ir sveriamas
9	Chromas (Cr)	1) NH ₄ OH 2) K ₂ CrO ₄	1) Nusodinamas Cr(OH) ₃ forma, kaitinamas, pervedamas į Cr ₂ O ₃ formą ir sveriamas 2) Nusodinamas BaCrO ₄ forma, džiovinamas ir sveriamas
10	Varis (Cu)	Kupronas – 1,2-difenil-2-hidroksiiminoetanolis 	Nusodinamas Cu(C ₁₄ H ₁₁ O ₂ N) forma ir sveriamas
11	Fluoras (F)	NaF	Nusodinamas CaF ₂ forma, kaitinamas ir sveriamas
12	Auksas (Au)	Na ₂ SO ₃ - reduktorius	Redukuojamas iki gryno Au ir sveriamas
13	Jodas (I)	AgNO ₃	Nusodinamas AgI forma ir sveriamas
14	Geležis (Fe)	NH ₄ OH	Nusodinama Fe(OH) ₃ forma, kaitinant pervedama į Fe ₂ O ₃ formą ir sveriamas
15	Švinas (Pb)	K ₂ Cr ₂ O ₇	Nusodinamas PbCrO ₄ forma ir sveriamas
16	Magnis (Mg)	(NH ₄) ₃ PO ₄	Nusodinamas MgNH ₄ PO ₄ · 6H ₂ O, kaitinamas iki Mg ₂ P ₂ O ₇ formos ir sveriamas
17	Manganas (Mn)	NH ₄ OH	Oksiduojamas iki MnO ₂ , kaitinamas iki Mn ₃ O ₄ ir sveriamas
18	Gyvsidabris (Hg)	H ₂ S (Na ₂ S)	Nusodinamas HgS forma ir sveriamas
19	Nikelis (Ni)	Dimetilglioksimas 	Nusodinamas ir sveriamas [(CH ₃) ₂ CNOH · CNO] ₂ Ni forma
20	Fosforas (P)	Dimetilglioksimas	Nusodinamas MgNH ₄ PO ₄ · 6H ₂ O forma, kaitinamas iki Mg ₂ P ₂ O ₇ formos ir sveriamas
21	Selenas (Se)	Dimetilglioksimas	Redukuojamas į elementinį Se ir sveriamas

1	2	3	4
22	Silicis (Si)	Na_2SiO_3	Nusodinamas H_2SiO_3 forma, kaitinamas iki SiO_2 formos ir sveriamas
23	Sidabras (Ag)	NaCl	Nusodinamas AgCl forma ir sveriamas
24	Siera (S)	BaCl_2	Oksiduojama iki SO_4^{2-} jono formos, nusodinama BaSO_4 forma, kaitinama ir sveriamas
25	Alavas (Sn)	HNO_3	Nusodinamas H_2SnO_3 formos, kaitinamas iki SnO_2 formos ir sveriamas
26	Cinkas (Zn)	H_2S	Nusodinamas ZnS forma, kaitinamas iki ZnO formos ir sveriamas



7

TITRIMETRINĖ ANALIZĖ

Kiekybinis medžiagų nustatymo metodas, pagrįstas titravimui suvartoto cheminio reagento tūrio arba masės matavimu, vadinamas *titrimetrija*. Titravimas yra palaipsnis (lašinimas nedidelėmis porcijomis) *titranto* pridėjimas į analizuojamąjį tirpalą. Titravimas vykdomas iki to momento, kai visas analizuojamosios medžiagos kiekis stecheometriškai sureaguoja su titrantu. Šis momentas yra vadinamas *ekvivalentiniu tašku*.

Titrimetrinėje analizėje naudojamos reakcijos turi tenkinti šiuos reikalavimus:

- reakcija turi vykti kiekybiškai iki galo,
- reakcija tarp reaguojančių medžiagų turi vykti greitai,
- reakcijai neturi trukdyti šalutinės medžiagos ir reakcijos,
- turi būti metodas reakcijos pabaigos - ekvivalentinio taško - nustatymui.

Titrimetrinei analizei netinka šių reikalavimų netenkinančios reakcijos.

7.1. Titrimetrinės analizės metodai ir jų klasifikavimas

Pagal titrimetrinės analizės atlikimo būdą skiriami trys pagrindiniai titravimo metodai.

• *Tiesioginis titravimo būdas* dažnai taikomas neutralizacijos procese, tiesiogiai titruojant šarmus rūgštimis arba atvirkščiai. Šiuo atveju titrantas tiesiogiai ir greitai reaguoja su analizuojamąja medžiaga.

• *Retitravimo metodas (netiesioginis titravimo būdas)* taikomas tuo atveju, kai analizuojamoji medžiaga su titrantu reaguoja lėtai arba visai nereaguoja. Šio metodo atlikimui naudojami du titrantai – pagrindinis ir pagalbinis.

Pirmiausiai į analizuojamąjį tirpalą įpilame žinomą pagalbinio tirpalo perteklių, kurį po to nutitruojame pagrindiniu titrantu. Šis metodas dažnai taikomas halogenidų nustatymui titrimetriniu būdu.

• *Pakaitų (šalutinis) titravimo būdas* taikomas, kai analizuojamoji medžiaga nereaguoja su pagrindiniu titrantu. Į analizuojamąjį tirpalą pridedama pagalbinės (šalutinės) medžiagos, reaguojančios stecheometriškai su pastarąja. Po to vienas iš

reakcijos produktų nutitruojamas titrantu.

Rečiau naudojami dar sudėtingesni titravimo metodai. Pagal reakcijas, kurios vyksta titravimo metu, skiriame šias titrimetrijos rūšis:

- *rūgštinis–bazinis titravimas* (protonų mainų reakcijos),
- *oksidacinis–redukcinis titravimas* (elektronų mainų reakcijos),
- *kompleksonometrinis titravimas* (kompleksinių junginių susidarymo reakcijos),
- *nusodinamasis titravimas* (mažai tirpių junginių susidarymo reakcijos).

Ekvivalentinio taško nustatymui naudojami metodai:

- titravimas, naudojant spalvotus indikatorius,
- potenciometrinis titravimas,
- konduktometrinis titravimas,
- fotometrinis titravimas ir kt.

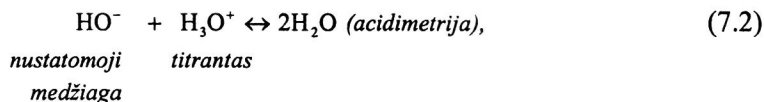
7.1 lentelė. Titrimetrinių metodų klasifikacija

Metodo grupė	Metodo pogrupis	Atskiri metodai	Titrantai	Nustatomos medžiagos
Rūgštinis – bazinis titravimas (protolitimetrija)	Acidimetrija		HCl, H ₂ SO ₄	Bazės
	Alkalimetrija		NaOH, KOH	Rūgštys
Oksidacinis – redukcinis titravimas (redoksimetrija)	Oksidimetrija	Permanganometrija Jodometrija Dichromometrija Bromometrija Jodatometrija Cerimetrija Vanadatometrija Titanometrija Chromometrija	KMnO ₄ I ₂ K ₂ Cr ₂ O ₇ KBrO ₃ KIO ₃ Ce(SO ₄) ₂ NH ₄ VO ₃	Reduktoriai Reduktoriai Reduktoriai Reduktoriai Reduktoriai Reduktoriai Reduktoriai
	Reduktometrija		TiCl ₃ CrCl ₃	Oksidatoriai Oksidatoriai
Kompleksometrinis titravimas (kompleksometrija)	Chelatometrija	Kompleksonometrija Merkurimetrija Cianidometrija	Kompleksonas III Hg(NO ₃) ₂ KCN	Metallų (Me ²⁺ + Me ⁴⁺) jonai Halogenidai Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Al ³⁺ , Zr ⁴⁺ , Ti ⁴⁺
Nusodinamasis titravimas (sedimetrija)		Argentometrija Merkurimetrija	AgNO ₃ Hg(NO ₃) ₂	Halogenidai Chloridai

7.2. Rūgštinis–bazinis titravimas

Rūgštinio–bazinio titravimo (neutralizacijos) metodo esmę sudaro protono perdavimo iš titranto titruojamai medžiagai arba atvirkščiai reakcijos. Šios reakcijos vyksta greitai ir stecheometriškai:





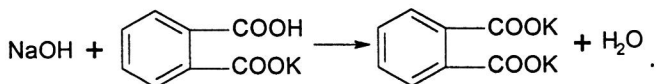
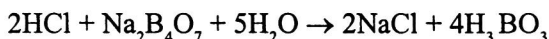
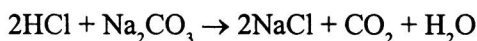
Šis metodas naudojamas įvairių neorganinių ir organinių rūgščių ar bazių bei jų druskų nustatymui.

7.2.1. Titrantai ir jų standartizavimas

Tirpalas, naudojamas titrimetrinei analizei atlikti, vadinamas *titrantu arba darbiniu tirpalu*. Pagrindiniai rūgštinio–bazinio titravimo titrantai yra 0,05–0,1 mol/l koncentracijos rūgštys HCl, H₂SO₄ ir bazės NaOH, KOH, Ba(OH)₂ ir kitos. Tačiau visi šie tirpalai negali būti naudojami titrimetrinei analizei kaip pirminiai etaloniniai tirpalai. Jie turi būti standartizuoti kitais *etaloniniais tirpalais*. Etaloninių tirpalų ruošimui tinkamos naudoti šios medžiagos:

- turinčios tikslią cheminę formulę, reikalui esant lengvai perkristalinamos ir tiksliai pasveriamos medžiagos,
- ore patvarios ir nehigroskopiškos medžiagos,
- pagal galimybę didesnės molekulinės masės medžiagos.

Visi paminėti titrantai neturi šių savybių, todėl jų tikslios koncentracijos nustatomos standartizuojant rūgštis Na₂B₄O₇ · 10H₂O (natrio tetraborato), Na₂CO₃ tirpalais, o bazes standartizuojant kalio rūgščiuoju ftalato, H₂C₂O₄ · H₂O etano dirūgšties (oksalto), H₂C₄H₄O₄ butano dirūgšties (gintaro), C₆H₅COOH benzenkarboksirūgšties (benzoinės) ir kitais tirpalais. HCl ir NaOH titrantai gali būti standartizuoti pagal šias reakcijas, pavyzdžiui:



Titruojant bazes nevandeniniuose tirpaluose, vietoj HCl naudojama HClO₄ rūgštis.

Titrimetrinė analizė labai pagreitėja etaloninių tirpalų gamybai naudojant *fiksanalius*.

Fiksanalis - ampulėje užlydytas žinomas tikslus cheminio reagento kiekis reikiamos koncentracijos tirpalui paruošti.

7.2.2. Titravimo kreivės

Rūgštinio–bazinio titravimo metu vyksta neutralizacijos reakcija, todėl palaipsniui pridėdant titranto kinta analizuojamojo tirpalo pH vertė. Kreivėse yra parodoma tirpalo

pH priklausomybė nuo pridėto titranto tūrio. Dažniausiai skaičiuojamos pH vertės iki ekvivalentinio taško, ekvivalentiniame (t.y. visiškos neutralizacijos) taške ir po ekvivalentinio taško.

7.2.2.1. Stipriosios rūgšties titravimas stipriąja baze ir atvirkščiai

7.1 pavyzdys. Reikia apskaičiuoti pH verčių kitimą analizuojamajame tirpale, kuriame yra 20 ml 0,1 mol/l HCl rūgšties, palaipsniui pridedant 0,0; 10,00; 18,00; 19,80; 19,98; 20,0; 20,02; 22,0; 40,0 ml 0,1 mol/l NaOH tirpalo. Pagal gautus rezultatus nubraižyti titravimo kreivę.

Sprendimas.

1 taškas. Titravimo pradžioje $V_{\text{NaOH}} = 0$ ml. Turime tik HCl tirpalą, todėl vandenilio jonų koncentracija bus:

$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ mol/l.}$$

Pagal (3.16) lygtį apskaičiuojame vandenilio jonų rodiklį:

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{H}^+} = -\lg 10^{-1} = 1.$$

Visuose tarpiniuose titravimo momentuose iki ekvivalentinio taško reakcijos mišinyje bus HCl perteklius, todėl nepaisant susidarančio NaCl, kuris nesihidrolizuoja, kiekio c_{H^+} koncentraciją apskaičiuojame pagal formulę:

$$c_{\text{H}^+} = \frac{(c \cdot V)_{\text{HCl}} - (c \cdot V)_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}}}.$$

2 taškas. $V_{\text{NaOH}} = 10$ ml

$$c_{\text{H}^+} = \frac{(0,1 \cdot 20) - (0,1 \cdot 10)}{20 + 10} = \frac{2 - 1}{30} = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l,}$$

$$\text{pH} = -\lg 3,33 \cdot 10^{-2} = 2 - 0,52 = 1,48.$$

Kituose tarpiniuose – 3-ame, 4-ame, 5-ame iki ekvivalentinio taškuose pH vertė apskaičiuojama analogiškai 2 taškui.

6 taškas. $V_{\text{NaOH}} = 20$ ml. Įpylus šį kiekį NaOH tirpalo, druskos rūgštis visiškai neutralizuojama, todėl tirpalo pH vertę nulemia vandens autoprotolizės procesas.



$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{HO}^-} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7};$$

iš čia:

$$\text{pH} = 7.$$

Visuose titravimo momentuose po ekvivalentinio taško pH vertę lemia pridėto NaOH tirpalo perteklius.

c_{HO^-} koncentraciją apskaičiuojame pagal formulę:

$$c_{\text{HO}^-} = \frac{(c \cdot V)_{\text{NaOH}} - (c \cdot V)_{\text{HCl}}}{V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}}}$$

7 taškas. $V_{\text{NaOH}} = 20,02 \text{ ml} = 4,99 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l},$

$$\text{pOH} = -\lg c_{\text{HO}^-} = -\lg 4,99 \cdot 10^{-4} = 4 - 0,698 = 3,3,$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3,3 = 10,7.$$

8 ir 9 taškuose hidroksido jonų koncentracija, hidroksido ir vandenilio jonų rodikliai apskaičiuojami analogiškai 7 taškui.

Gauti rezultatai įrašomi į 7.2 lentelę.

7.2 lentelė. Tirpalo pH verčių kitimas titruojant 20,0 ml 0,1 mol/l HCl tirpalą 0,1 mol/l NaOH tirpalu

Eil. Nr.	Pridėto NaOH tirpalo tūris, ml	Perteklius tirpalo, nuo kurio priklauso pH	Lygtis c_{H^+} ar c_{HO^-} verčių apskaičiavimui	c_{H^+} ar c_{HO^-} mol/l	Tirpalo pH
1	0,00	HCl	$c_{\text{H}^+} = c_{\text{HCl}}$	0,1	1,0
2	10,00	HCl	$c_{\text{H}^+} = c_{\text{HCl}}$	$3,33 \cdot 10^{-2}$	1,48
3	18,00	HCl	$c_{\text{H}^+} = c_{\text{HCl}}$	$5,26 \cdot 10^{-3}$	2,28
4	19,80	HCl	$c_{\text{H}^+} = c_{\text{HCl}}$	$5,025 \cdot 10^{-4}$	3,30
5	19,98	HCl	$c_{\text{H}^+} = c_{\text{HCl}}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	3,60
6	20,00	H ₂ O	$c_{\text{H}^+} = \sqrt{K_w}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	7,0
7	20,02	NaOH	$c_{\text{HO}^-} = c_{\text{NaOH}}$	$4,99 \cdot 10^{-4}$	10,7
8	22,00	NaOH	$c_{\text{HO}^-} = c_{\text{NaOH}}$	$4,76 \cdot 10^{-3}$	11,68
9	40,00	NaOH	$c_{\text{HO}^-} = c_{\text{NaOH}}$	$3,33 \cdot 10^{-2}$	12,52

Pagal duomenis, pateiktus 7.2 lentelėje, nubraižomas grafikas (7.1 pav.), kuriame matosi, kaip kinta tirpalo terpės pH priklausomai nuo titranto tūrio.

7.2 pavyzdys. Reikia apskaičiuoti pH verčių kitimą analizuojamajame tirpale, kuriame yra 20 ml 0,01 mol/l HCl rūgšties, palaipsniui pridedant 0,0; 10,00; 18,00; 19,80; 19,98; 20,0; 20,02; 22,0; 40,0 ml 0,01 mol/l NaOH tirpalo. Pagal gautus rezultatus nubraižyti titravimo kreivę.

Sprendimas.

1 taškas. Titravimo pradžioje $V_{\text{NaOH}} = 0$ ml. Turime tik HCl tirpalą, todėl:

$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{HCl}} = 0,01 \text{ mol/l.}$$

Pagal (3.16) lygtį apskaičiuojame vandenilio jonų rodiklį:

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{H}^+} = -\lg 10^{-2} = 2.$$

Visuose tarpiniuose titravimo momentuose iki ekvivalentinio taško bus HCl perteklius, todėl c_{H^+} koncentracija bus apskaičiuojama kaip ir 7.1 pavyzdyje.

2 taškas. $V_{\text{NaOH}} = 10$ ml

$$c_{\text{H}^+} = \frac{(0,01 \cdot 20) - (0,01 \cdot 10)}{20 + 10} = \frac{0,2 - 0,1}{30} = 3,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l,}$$

$$\text{pH} = -\lg 3,33 \cdot 10^{-3} = 3 - 0,52 = 2,48.$$

Kituose tarpiniuose – 3-ame, 4-ame, 5-ame iki ekvivalentinio taškuose pH vertė apskaičiuojama analogiškai 2 taškui.

6 taškas. $V_{\text{NaOH}} = 20$ ml. Įpylus šį kiekį, NaOH druskos rūgštis visiškai neutralizuojama. Tirpalo pH vertę skaičiuojame kaip parodyta 7.1 pavyzdyje.

Visuose titravimo momentuose po ekvivalentinio taško pH vertę lemia pridėto NaOH tirpalo perteklius. c_{HO^-} koncentraciją apskaičiuojame kaip ir 7.1 pavyzdyje.

7 taškas. $V_{\text{NaOH}} = 20,02$ ml. $c_{\text{HO}^-} = 4,99 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l,}$

$$\text{pOH} = -\lg 4,99 \cdot 10^{-6} = 6 - 0,698 = 5,3,$$

$$\text{pH} = 14 - 5,3 = 8,7.$$

8 ir 9 taškai apskaičiuojami taip pat kaip ir 7 taškas.

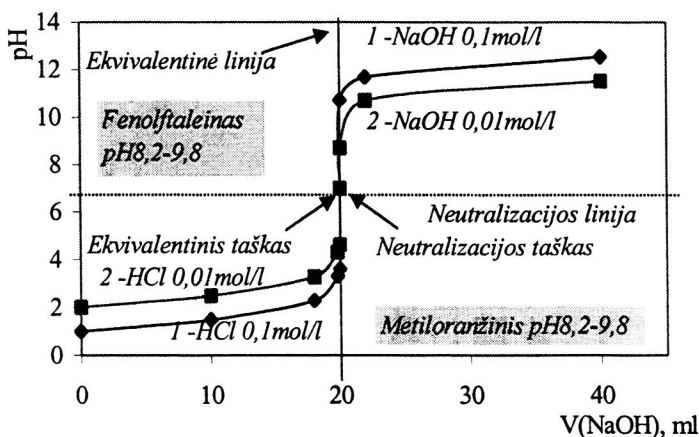
Gauti rezultatai įrašomi į 7.3 lentelę.

7.3 lentelė. Tirpalo pH verčių kitimas titruojant 20,0 ml 0,01 mol/l HCl tirpalą 0,01 mol/l NaOH tirpalu

Eil. Nr.	Pridėto NaOH tirpalo tūris, ml	Perteklius tirpalo, nuo kurio priklauso pH	Formulė c_{H^+} ar c_{HO^-} verčių apskaičiavimui	c_{H^+} ar c_{HO^-} , mol/l	Tirpalo pH
1	2	3	4	5	6
1	0,00	HCl	$c_{\text{H}^+} = c_{\text{HCl}}$	0,01	2,0
2	10,00	HCl	$c_{\text{H}^+} = c_{\text{HCl}}$	$3,33 \cdot 10^{-3}$	2,48
3	18,00	HCl	$c_{\text{H}^+} = c_{\text{HCl}}$	$5,26 \cdot 10^{-4}$	3,28

1	2	3	4	5	6
4	19,80	HCl	$c_{H^+} = c_{HCl}$	$5,025 \cdot 10^{-5}$	4,30
5	19,98	HCl	$c_{H^+} = c_{HCl}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	4,60
6	20,00	H ₂ O	$c_{H^+} = \sqrt{K_w}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	7,0
7	20,02	NaOH	$c_{HO^-} = c_{NaOH}$	$4,99 \cdot 10^{-6}$	8,7
8	22,00	NaOH	$c_{HO^-} = c_{NaOH}$	$4,76 \cdot 10^{-4}$	10,68
9	40,00	NaOH	$c_{HO^-} = c_{NaOH}$	$3,33 \cdot 10^{-3}$	11,52

Iš 7.2 lentelės ir titravimo kreivės (7.1 paveikslas, 1 kreivė) matome, kad titruojant stipriąją rūgštį stipriąja baze, pH vertės keičiasi netolygiai: iš pradžių gana lėtai, o arčiau ekvivalentinio taško daug greičiau.



7.1 pav. Stipriosios rūgšties HCl titravimo stipriąja baze NaOH kreivės.

Ekvivalentinė linija yra lygiagreti ordinačių ašiai ir parodo, kad pridėto V_{NaOH} tūris yra ekvivalentiškas V_{HCl} tūriui. Linija, sutampanti su pH 7 tašku ir lygiagreti abscisių ašiai, vadinama *neutralizacijos linija*. Taškas, kuriame titravimo kreivė kerta neutralizacijos kreivę, vadinamas *ekvivalentiniu tašku*. Iš titravimo kreivių matome, kad titruojant stipriąją rūgštį stipriąja baze, nepriklausomai nuo jų koncentracijų, ekvivalentinis taškas sutampa su neutralizacijos tašku pH 7. Neutralizavus 50 % pradinio rūgšties kiekio ($V_{NaOH} = 10,0$ ml), pH pakinta tik 0,48 vieneto: nuo 1 iki 1,48 (1 kreivė) arba nuo 2,0 iki 2,48 (2 kreivė). Artėjant prie ekvivalentinio taško, kai $V_{NaOH} = 19,80$ ml, pH vertės kinta daug greičiau: atitinkamai pH 3,6 (1 kreivė) ir pH 4,6 (2 kreivė). Nuo šio momento visiškai artėjant prie 100 % neutralizacijos arba ekvivalentinio taško vyksta staigus pH pokytis, kuris vadinamas *titravimo šuoliu*. Matome, kad titravimo šuolis 1 kreivėje (0,1 mol/l tirpalų koncentracijos) yra daug didesnis (nuo pH 3,6 iki

pH 10,7), o 2 kreivėje (0,01 mol/l koncentracijos tirpalai) mažesnis (nuo pH 4,6 iki pH 8,7). Kuo didesnis titravimo šuolis, tuo lengviau galima pasirinkti indikatorius ir tiksliau nutituoti rūgštį. Titruojant toliau, pridėdant NaOH perteklių, pH vertės abiejose kreivėse kinta nežymiai.

Titruojant stiprias bazes stipriosiomis rūgštimis, pH vertės apskaičiuojamos analogiškai (7.2 ir 7.3 lentelės), o titravimo kreivės yra stipriosios rūgšties titravimo stipriąja baze (7.1 pav.) veidrodinis atspindys (7.2 pav.).

7.3 pavyzdys. Reikia apskaičiuoti pH verčių kitimą analizuojamajame tirpale, turinčiame 20 ml 0,1 mol/l NaOH, palaipsniui pridėdant 0,0; 10; 18,0; 19,8; 19,98; 20,0; 20,02; 22,0 ir 40 ml 0,1 mol/l HCl tirpalo. Pagal gautus rezultatus nubraižyti titravimo kreivę. Nubraižyti analogiškas titravimo kreives, naudojant 10 kartų mažesnių (0,01 mol/l) koncentracijų tirpalus.

Sprendimas. 1 taškas. Titravimo pradžioje $V_{\text{HCl}} = 0$ ml. Turime tik NaOH tirpalą, todėl:

$$\begin{aligned}c_{\text{HO}^-} &= c_{\text{NaOH}} = 0,1 \text{ mol/l}, \\ \text{pOH} &= -\lg c_{\text{HO}^-} = -\lg 10^{-1} = 1, \\ \text{pH} &= 14 - \text{pOH} = 14 - 1 = 13.\end{aligned}$$

Visuose tarpiniuose titravimo momentuose iki ekvivalentinio taško bus NaOH perteklius, todėl c_{HO^-} koncentraciją apskaičiuojame kaip 7.1 pavyzdyje.

2 taškas. $V_{\text{HCl}} = 10 \text{ ml}$

$$\begin{aligned}c_{\text{HO}^-} &= \frac{(0,1 \cdot 20) - (0,1 \cdot 10)}{20 + 10} = \frac{2 - 1}{30} = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}, \\ \text{pOH} &= -\lg 3,33 \cdot 10^{-2} = 2 - 0,52 = 1,48, \\ \text{pH} &= 14 - 1,48 = 12,52.\end{aligned}$$

Kituose tarpiniuose – 3-ame, 4-ame, 5-ame - iki ekvivalentinio taškuose pH vertė apskaičiuojama analogiškai 2 taškui.

6 taškas. $V_{\text{HCl}} = 20 \text{ ml}$. Įpylus šį kiekį HCl, natrio šarmas visiškai neutralizuojamas, todėl tirpalo pH vertę nulemia vandens autoprotolizės procesas:

$$\begin{aligned}\text{H}^+ + \text{HO}^- &\rightarrow \text{H}_2\text{O}, \\ c_{\text{H}^+} &= c_{\text{HO}^-} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}, \\ \text{pH} &= 7.\end{aligned}$$

Visuose titravimo momentuose po ekvivalentinio taško pH vertę lemia pridėto

HCl tirpalo perteklius. c_{H^+} koncentraciją apskaičiuojame kaip ir 7.1 pavyzdyje:

7 taškas.

$$V_{HCl} = 20,02 \text{ ml.}$$

$$c_{H^+} = 4,99 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l,}$$

$$\text{pH} = -\lg c_{H^+} = -\lg 4,99 \cdot 10^{-4} = 4 - 0,698 = 3,3.$$

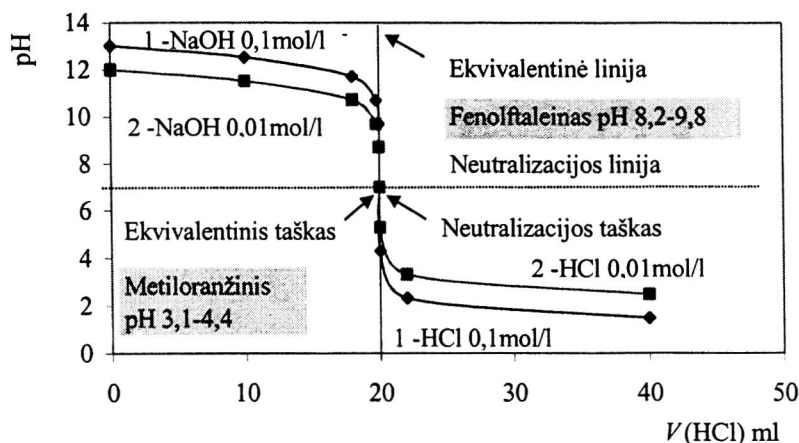
8 ir 9 taškai apskaičiuojami taip pat, kaip ir 7 taškas.

Gauti rezultatai įrašomi į 7.4 lentelę.

7.1 ir 7.2 paveikslų titravimo kreivėse parodyti dviejų dažniausiai neutralizacijos

7.4 lentelė. Tirpalo pH verčių kitimas titruojant 20,0 ml 0,1 mol/l NaOH tirpalą 0,1 mol/l HCl tirpalu

Eil. Nr.	Pridėto HCl tirpalo tūris, ml	Perteklius tirpalo, nuo kurio priklauso pH	Lygtis c_{H^+} ar c_{HO^-} verčių apskaičiavimui	c_{H^+} ar c_{HO^-} , mol/l	Tirpalo pH
1	0,00	NaOH	$c_{HO^-} = c_{NaOH}$	0,1	13,0
2	10,00	NaOH	$c_{HO^-} = c_{NaOH}$	$3,33 \cdot 10^{-2}$	12,52
3	18,00	NaOH	$c_{HO^-} = c_{NaOH}$	$5,26 \cdot 10^{-3}$	11,72
4	19,80	NaOH	$c_{HO^-} = c_{NaOH}$	$5,025 \cdot 10^{-4}$	10,70
5	19,98	NaOH	$c_{HO^-} = c_{NaOH}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	9,7
6	20,00	H ₂ O	$c_{H^+} = \sqrt{K_w}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	7,0
7	20,02	HCl	$c_{H^+} = c_{HCl}$	$4,99 \cdot 10^{-4}$	3,3
8	22,00	HCl	$c_{H^+} = c_{HCl}$	$4,76 \cdot 10^{-3}$	2,32
9	40,00	HCl	$c_{H^+} = c_{HCl}$	$3,33 \cdot 10^{-2}$	1,48



7.2 pav. Stipriosios bazės NaOH titravimo stipriąja rūgštimi HCl kreivės.

metoduose naudojamų indikatorių – metiloranžinio ir fenolftaleino – spalvos pokyčių reikšmės tam tikruose pH verčių intervaluose. Vienas ar kitas indikatorius yra tinkamas titravimui, jei jo spalvos pasikeitimas sutampa su titravimo kreivės šuoliu ir yra tame pačiame pH intervale. pH vertė, kuriai esant baigiamas titravimas su nurodytu indikatoriumi, vadinama *titravimo rodikliu* ir žymima indikatoriaus pT. Indikatoriaus pT dažniausiai yra indikatoriaus spalvos kitimo intervalo vidurys. Pavyzdžiui, metiloranžinio pT = 4,0, o fenolftaleino pT = 9,0.

Vadinasi, 7.1 ir 7.2 paveiksluose pavaizduotose kreivėse, naudojant 0,1 mol/l koncentracijų tirpalus, galima imti titravimo pabaigos nustatymui abu paveiksluose nurodytus indikatorius – metiloranžinį ir fenolftaleiną. Tačiau 10 kartų mažesnės koncentracijos tirpalų (0,01 mol/l) titravimo kreivės rodo, kad metiloranžinio panaudoti titravimo pabaigos nustatymui negalima. Fenolftaleiną su tam tikra titravimo paklaida galima panaudoti titravimo pabaigos nustatymui. Geriausiai 0,01 mol/l koncentracijų tirpalų titravimui tiktų bromtimolio mėlynas indikatorius, kurio spalvos pasikeitimo intervalas yra pH 6,0 ÷ 7,6, pT ≈ 6,8 ir patenka į titravimo kreivės pH intervalo šuolį (3.4 lentelė).

Pastaba. Taikant neutralizacijos metodą dažniausiai naudojami 0,1 mol/l koncentracijų tirpalai, nes titravimui galima panaudoti daugiau indikatorių.

7.2.2.2. Silpnosios rūgšties titravimas stipriąja baze ir atvirkščiai

7.4 pavyzdys. Tarkime, 20,0 ml 0,1 mol/l CH_3COOH titruojame 0,1 mol/l NaOH tirpalu. Reikia apskaičiuoti pH verčių kitimą, pridėdant 0; 10; 18; 19,8; 19,98; 20; 20,02; 22; 40 ml NaOH. Nubraižyti titravimo kreivę. $pK_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 4,73$.

Sprendimas. pH verčių apskaičiavimui įvairiuose titravimo eigose etapuose patogiau naudoti 3.3 lentelėje pateiktas lygtis.

1. $V_{\text{NaOH}} = 0$ ml. pH vertė skaičiuojama taip, kaip silpnajai vienbazei rūgščiai, pagal lygtį:

$$c_{\text{H}^+} = \sqrt{K_r \cdot c_r},$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_r - \lg c_r) = \frac{1}{2}(4,73 - \lg 10^{-1}) = 2,88.$$

Tarpiniuose taškuose iki ekvivalentinio taško pH vertės gali būti skaičiuojamos kaip titravimo metu susidariusio buferinio tirpalo ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$):



$$\text{pH} = pK_r - \lg \frac{c_r}{c_{\text{dr}}}.$$

2. $V_{\text{NaOH}} = 10,0$ ml. Rūgšties koncentracijas apskaičiuojame pagal lygtį:

$$c_r = \frac{(V \cdot c)_{\text{CH}_3\text{COOH}} - (V \cdot c)_{\text{NaOH}}}{V_{\text{CH}_3\text{COOH}} + V_{\text{NaOH}}} = \frac{(20 - 10) \cdot 0,1}{20 + 10} = \frac{1}{30} = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l},$$

$$\text{pH} = 4,73 - \lg \frac{3,33 \cdot 10^{-2}}{3,33 \cdot 10^{-2}} = 4,73.$$

3-iam, 4-ame, 5-ame neutralizacijos etapuose pH vertės apskaičiuojamos analogiškai.

6. $V_{\text{NaOH}} = 20,0$ ml. Šiame taške visa CH_3COOH yra visiškai neutralizuota (ekvivalentinis taškas). Turime tik CH_3COONa druską ir H_2O , todėl pH apskaičiavimui taikoma šios druskos hidrolizės lygtis:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} pK_r + \frac{1}{2} \lg c_{dr},$$

$c_{dr} = c_b = 0,1$ mol/l, todėl:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 4,73 + \frac{1}{2} \lg 0,1 = 8,87.$$

7. $V_{\text{NaOH}} = 20,02$ ml. Šiame titravimo taške ir visuose kituose titravimo etapuose yra stipriosios bazės NaOH perteklius, kuris nulemia pH vertę. Į susidariusios CH_3COONa druskos hidrolizę nebekreipiame dėmesio.

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{(V \cdot c)_{\text{NaOH}} - (V \cdot c)_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{V_{\text{NaOH}} + V_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{(20,02 - 20,0) \cdot 0,1}{40,02} = \frac{0,02 \cdot 0,1}{40,02} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l},$$

$$\text{pOH} = \lg 5 \cdot 10^{-5} = 5 - \lg 5 = 5 - 0,7 = 4,3,$$

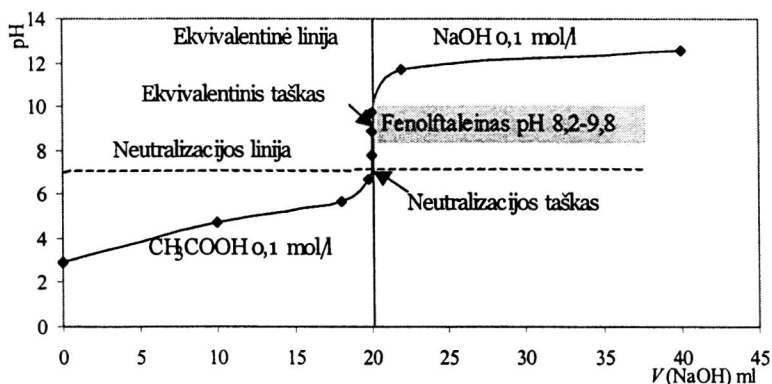
$$\text{pH} = 14 - 4,3 = 9,7.$$

Iš lentelės duomenų matome, kad titruojant CH_3COOH šarmu pH vertės keičiasi kitaip negu titruojant stipriąją rūgštį šarmu (7.1 paveikslas).

Titravimo pradžioje CH_3COOH tirpalo (7.3 pav.) pH didėja gana greitai. Pavyzdžiui, pridėjus 10 ml NaOH (50 % neutralizacija), pH padidėja beveik 2 vienetais: nuo 2,88 iki 4,73. Toliau titruojant silpnąją rūgštį šarmu, pH didėja lėtai. Arti ekvivalentinio taško pH keičiasi ne taip staigiai, kaip titruojant stipriąją rūgštį (7.1 paveikslas). Pagaliau paskutiniame taške prieš ekvivalentinį ir pirmutiniame po ekvivalentinio pH pasikeičia nuo 7,73 iki 9,7, t.y. apytikriai 2 vienetais. Vadinasi, titravimo šuolis yra nedidelis lyginant su titravimo šuoliu (7.1 pav.), kai pH keitėsi apytiksliai 6 vienetais. Matome,

7.5 lentelė. Tirpalo pH verčių kitimas titruojant 20,0 ml 0,1 mol/l CH_3COOH tirpalą 0,1 mol/l NaOH tirpalu

Eil. Nr.	Įpilto NaOH tirpalo tūris, ml	Elektrolitas, nuo kurio priklauso tirpalo pH	Lygtis pH verčių apskaičiavimui	Tirpalo pH
1	0,00	CH_3COOH	$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_r - \lg c_r)$	2,88
2	10,00	$3,33 \cdot 10^{-2}$ mol/l CH_3COOH $3,33 \cdot 10^{-2}$ mol/l CH_3COONa	$\text{pH} = \text{p}K_r - \lg \frac{c_r}{c_{dr}}$	4,73
3	18,00	$5,26 \cdot 10^{-3}$ mol/l CH_3COOH $4,73 \cdot 10^{-2}$ mol/l CH_3COONa	$\text{pH} = \text{p}K_r - \lg \frac{c_r}{c_{dr}}$	5,68
4	19,80	$5,025 \cdot 10^{-4}$ mol/l CH_3COOH $4,97 \cdot 10^{-2}$ mol/l CH_3COONa	$\text{pH} = \text{p}K_r - \lg \frac{c_r}{c_{dr}}$	6,68
5	19,98	$5 \cdot 10^{-5}$ mol/l CH_3COOH $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l CH_3COONa	$\text{pH} = \text{p}K_r - \lg \frac{c_r}{c_{dr}}$	7,73
6	20,00	0,1 mol/l CH_3COONa	$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{p}K_r + \frac{1}{2}\lg c_{dr}$	8,87
7	20,02	$5 \cdot 10^{-5}$ mol/l NaOH	$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$	9,7
8	22,00	$4,76 \cdot 10^{-3}$ mol/l NaOH	$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$	11,67
9	40,00	$3,33 \cdot 10^{-2}$ mol/l NaOH	$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$	12,52



7.3 pav. Silpnosios rūgšties CH_3COOH titravimo stipriąja baze NaOH kreivė

kad ekvivalentinis taškas (pH 8,87) nesutampa su neutralizacijos tašku (pH 7,0).

Šiuo atveju iš dviejų indikatorių, metiloranžinio ir fenolftaleino, reikia pasirinkti fenolftaleiną, kurio pT = 9. Naudojant metiloranžinį būtų gauta didelė titravimo paklaida.

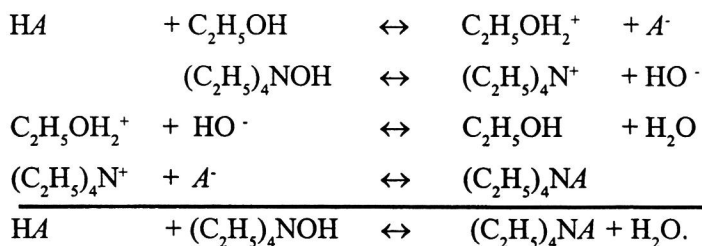
7.2.2.3. Rūgštinis–bazinis titravimas nevandeniniuose tirpaluose

Nevandeniniuose tirpaluose nustatomos medžiagos, kurios netirpsta arba skyla vandenyje. Analizuojamoji medžiaga ištirpinama tam tikslui tinkamame organiniame tirpiklyje ir titruojama tame pačiame, kaip ir analizuojamoji medžiaga, organiniame tirpiklyje, ištirpinta stipriąja rūgštimi ar stipriąja baze. Titravimo nevandeniniuose tirpaluose kreivės yra panašios į titravimo kreives vandeniniuose tirpaluose. Ekvivalentinis taškas yra nustatomas vizualiai indikatoriais ar pH matuokliu. Indikatoriai, naudojami nevandeninių tirpalų titravimams, yra tie patys kaip ir vandeninių tirpalų titravimams: fenolftaleinas, metilraudonasis ir kt. Šios analizės tikslumas yra panašus, o kartais didesnis už titravimus vandeniniuose tirpaluose.

Stipriosios mineralinės rūgštys titruojamos metano (skruzdžių), etano (acto) ar kitų organinių rūgščių tirpaluose. Silpnosios mineralinės rūgštys titruojamos tirpikliuose, pasižyminčiuose protono-akceptorinėmis savybėmis ir turinčiuose nedideles autoprotolizės konstantos bei didelę dielektrinės skvarbos vertes. Tokiuose tirpikliuose, kaip, pavyzdžiui, etilendiaminas, piridinas, acetonas (propanonas), dimetilformamidas, titruojamos karboninės rūgštys, fenoliai ir kt. Titravimams taip pat naudojami metanolis, etanolis ir kiti alkoholiai. Titrantais naudojamos neorganinės, organinės bazės, šarminių metalų acetatai, alkoholiatai, aminai ir kt. Stipriausi baziniai titrantai – ketvirtinės amonio bazės – tetrametil-, tetraetil-, tetrabutilamonio hidroksidai ir t.t.

Rūgščių nustatymui naudojami bromtimolio mėlynasis, fenolftaleinas, pikrino rūgštis ir kiti indikatoriai.

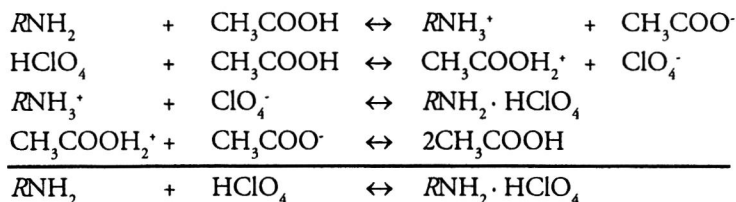
Rūgšties HA tirpalo etanolyje titravimas benzeno metanoliniu tetraetilamonio hidroksido tirpalu parodytas šioje scheme:



Tirpikliai, naudojami silpnųjų bazių titravimui nevandeniniuose tirpaluose, turi pasižymėti protono-donorinėmis savybėmis, turėti nedideles autoprotolizės konstantų vertes. Tirpikliais naudojami acto (etano) rūgštis, jos mišinys su acto (etano) rūgšties anhidridu, grynas acto (etano) rūgšties anhidridas, skruzdžių (metano) rūgštis, jos mišinys su acto (etano) rūgštimi, acto (etano) rūgšties anhidrido mišinys su dioksanu, acetonas (propanonas), ketonai, alkoholiai, dimetilsulfoksidas ir kitos medžiagos. Bazių titravimams naudojami šie titrantai: perchlorato rūgštis $HClO_4$, dažniausiai vartojama nevandeniniuose dioksano ir ledinės acto (etano) rūgšties tirpaluose, rečiau vartojami nitrato, sulfato, pikrino rūgščių tirpalai ir kt.

Nevandeniniuose tirpaluose gali būti nustatomos neorganinės bazės ir daugelis organinių junginių, pasižyminčių bazinėmis savybėmis: alifatiniai, aromatiniai, heterocikliniai aminorai, diaminai, amidai, imidai, aminoksidai, amino rūgštys, fosfinai, vitaminai, antibiotikai ir kt. Dažniausiai naudojami indikatoriai: bromfenolio mėlynasis, metilo geltonasis, nitrofenoliai, timolfaleinas ir kt.

Bazių titravimas nevandeniniuose tirpaluose gali būti pavaizduotas schemiškai šiose pusiausvirosiose reakcijose. Pavyzdžiui, amino RNH_2 titravimas bevandenės etano (acto) rūgšties tirpale perchlorato $HClO_4$ rūgštimi vyksta taip:

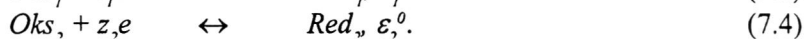
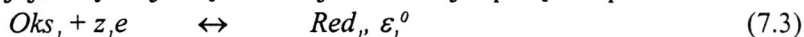


7.3. Oksidacinis-redukcinis titravimas

Analizuojamųjų medžiagų nustatymas titruojant oksidatorių ar reduktorių tirpalais vadinamas *oksidaciniu-redukciniu titravimu* arba *oksidimetrija*. Oksidacinis-redukcinis titravimas tinka tokių medžiagų, kurios lengvai oksiduojasi arba redukuojasi, nustatymui. Šio titravimo metu keičiasi elementų oksidacijos laipsniai junginiuose, o tuo pačiu keičiasi oksidacinės-redukcinės sistemos potencialų e vertės. Ekvivalentinio taško nustatymui naudojami du metodai – potenciometrinis ir regimasis. Potenciometrijos metodo pagrindą sudaro betarpiškas sistemos potencialo matavimas potenciometru oksidacinio-redukcinio titravimo metu. Regimasis titravimas atliekamas naudojant indikatorius, kurių oksiduota ir redukuota forma yra skirtingų spalvų, kintančių priklausomai nuo sistemos oksidacijos-redukcijos potencialo vertės. Dažniausiai indikatoriais naudojamos organinės medžiagos.

7.3.1. Oksidacinių-redukcinų reakcijų pusiausvyros konstantos, oksidacijos-redukcijos reakcijų kryptis

Pagal oksidacijos-redukcijos standartinių potencialų vertes galima preliminarai spręsti apie bet kurios oksidacijos-redukcijos reakcijos kryptį. Oksidacijos-redukcijos reakcija vyksta ta kryptimi, kur oksiduota oksidacijos-redukcijos poros forma, turinti didesnę standartinio potencialo vertę ε^0 , oksiduos redukuotą oksidacijos-redukcijos poros formą, turinčią mažesnę standartinio potencialo vertę ε^0 . Tarkime, kad oksidacijos-redukcijos reakcijoje dalyvauja šių oksidacijos-redukcijos porų komponentai:

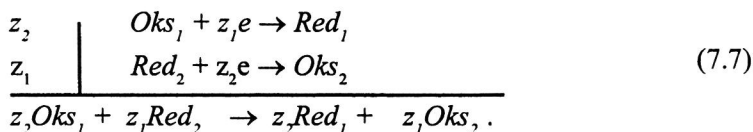


Jeigu $\varepsilon_1^0 > \varepsilon_2^0$, tai Oks_1 forma yra oksidatorius, kuris reaguoja su reduktoriaus forma Red_2 . Tiek oksiduota forma Oks_2 , tiek redukuota forma Red_1 titravimo metu gali būti titrantas arba nustatomoji medžiaga. (7.3) ir (7.4) oksidacijos-redukcijos porų potencialų vertės įvairiuose oksidacijos-redukcijos reakcijos etapuose apskaičiuojamos pagal *Nernsto* lygtį, todėl:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_1^0 + \frac{0,059}{z_1} \lg \frac{c_{oks1}}{c_{red1}}, \quad (7.5)$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_2^0 + \frac{0,059}{z_2} \lg \frac{c_{oks2}}{c_{red2}}. \quad (7.6)$$

Pagal (7.3) ir (7.4) oksidacijos-redukcijos procesų lygtis rašome bendrą oksidacijos-redukcijos reakcijos lygtį:



Oksidacijos-redukcijos procesas, kur Oks_1 ir Red_2 virsta Red_1 ir Oks_2 , vyksta iki to momento, kol potencialų ε_1 ir ε_2 vertės tampa lygios, $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$.

$$z_2 Oks_1 + z_1 Red_2 \leftrightarrow z_2 Red_1 + z_1 Oks_2 \quad (7.8)$$

Sulyginę (7.5) ir (7.6) lygčių dešiniąsias puses ir pertvarę gautąją lygtį, gauname oksidacijos-redukcijos reakcijos pusiausvyros konstantos K skaičiavimo lygtį:

$$\lg K = \frac{(\varepsilon_1^0 - \varepsilon_2^0) z_1 \cdot z_2}{0,059}. \quad (7.9)$$

Jei $K \gg 1$, reakcija vyksta iki galo iš kairės į dešinę ($\rightarrow$), nes $\varepsilon_1^0 > \varepsilon_2^0$. Kai $K \ll 1$, reakcija vyksta iki galo iš dešinės į kairę ($\leftarrow$). Jei potencialų ε_1^0 ir ε_2^0 vertės mažai skiriasi, tai $K \approx 1$ reakcija nevyksta iki galo, ir vienos formos virtimas kita forma yra dalinis. Šios reakcijos negali būti naudojamos oksidaciniam-redukciniam titravimui.

7.3.2. Titravimo kreivės

Oksidacinio-redukcinio titravimo metu keičiasi oksiduotosios ir redukuotosios formų (oksidacijos-redukcijos porų) koncentracijos, todėl keičiasi ir visos sistemos oksidacijos-redukcijos potencialas. Titravimo kreivės yra sudaromos titravimo šuolio nustatymui bei oksidacinio-redukcinio indikatorius parinkimui.

Tarkime, kad vykdomė oksidacinį-redukcinį titravimą pagal (7.7) reakcijos lygtį. Oksidatoriumi Oks_1 (titrantas) titruojame analizuojamąją medžiagą Red_2 (reduktorių). Pusiausvyros būklėje $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ iš (7.5) ir (7.6) lygčių užrašome lygybę:

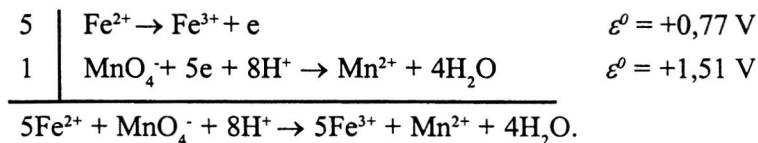
$$\varepsilon_1^0 + \frac{0,059}{z_1} \lg \frac{c_{oks1}}{c_{red1}} = \varepsilon_2^0 + \frac{0,059}{z_2} \lg \frac{c_{oks2}}{c_{red2}}.$$

Naudojant šią lygtį galima apskaičiuoti potencialo vertę bet koku titravimo momentu. Todėl reikia žinoti titranto (Oks_1) ir titruojamos medžiagos (Red_2) koncentracijas.

Patogiau atlikti potencialo skaičiavimus pagal tą medžiagą, kurios perteklius yra tuo momentu. Vadinasi, iki ekvivalentinio titravimo taško reikia naudoti (7.6) lygtį, kadangi titruojamoji medžiaga Red_2 , ne visa sureagavo iki galo ir nesunku apskaičiuoti santykį $\frac{C_{oks2}}{C_{red2}}$. Po ekvivalentinio taško, kadangi jau yra titranto Oks_1 , perteklius, reikia naudoti (7.5) lygtį, pagal kurią apskaičiuojamas santykis $\frac{C_{oks1}}{C_{red1}}$.

7.5 pavyzdys. 100 ml 0,1 mol/l $FeSO_4$ tirpalo titruojama 0,1 mol/l $KMnO_4$ tirpalu rūgščioje terpėje. Reikia apskaičiuoti oksidacijos-redukcijos potencialo vertes tam tikrais titravimo momentais, duomenis pateikti lentelėje ir nubraižyti titravimo kreivę.

Sprendimas. Titruojant geležies (II) sulfatą $KMnO_4$ titrantu, vyksta reakcija:



Titravimo metu, vykstant šiai reakcijai, mažėja Fe^{2+} jonų koncentracija, o didėja Fe^{3+} jonų koncentracija, tuo pačiu didėja oksidacijos-redukcijos potencialo vertė. Visas potencialų vertes iki ekvivalentinio taško apskaičiuojame pagal (7.6) lygtį:

$$\varepsilon_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \varepsilon_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{0,059}{z_2} \lg \frac{C_{Fe^{3+}}}{C_{Fe^{2+}}};$$

čia $z_2 = 1$.

Prieš titravimą $V_{KMnO_4} = 0,0 \text{ ml}$, $C_{Fe^{2+}} = 0,1 \text{ mol/l}$,

$$\varepsilon = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg 0,1 = 0,711 \text{ V}.$$

Kai $V_{KMnO_4} = 10,0 \text{ ml}$, $\frac{C_{Fe^{3+}}}{C_{Fe^{2+}}} = \frac{10}{90} = 0,111$, nes 90 ml $FeSO_4$ lieka neoksiduota.

$$\varepsilon = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg 0,111 = 0,77 - 0,056 = 0,714 \text{ V}.$$

Panašiai apskaičiuojamos oksidacijos-redukcijos potencialo vertės kitais titravimo momentais iki ekvivalentinio taško.

Ekvivalentiniame titravimo taške oksiduotų ir redukuotų formų koncentracijos oksidacijos-redukcijos porose susilygina. Oksidacijos-redukcijos potencialo vertę šiame taške galima apskaičiuoti pagal (7.9) pusiausvyros konstantos K lygtį šiai reakcijai arba paprasčiau - pagal modifikuotą lygtį:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_1^0 \cdot z_1 + \varepsilon_2^0 \cdot z_2}{z_1 + z_2}; \quad (7.10)$$

čia ε_1^0 ir ε_2^0 – standartiniai oksidacijos-redukcijos potencialai; z_1 ir z_2 – prijungtų ir atiduotų elektronų skaičius oksidacijos-redukcijos reakcijos metu.

Apskaičiuojama ε vertė ekvivalentiniame taške:

$$\varepsilon = \frac{0,77 \cdot 1 + 1,51 \cdot 5}{1 + 5} = 1,387 \text{ V}.$$

Po ekvivalentinio taško toliau titruojant, tirpale bus jau KMnO_4 perteklius, todėl skaičiuosime pagal (7.5) lygtį:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{c_{\text{MnO}_4^-} \cdot c_{\text{H}^+}^8}{c_{\text{Mn}^{2+}}}.$$

$V_{\text{KMnO}_4} = 100,1 \text{ ml}$. Šiuo titravimo momentu visas FeSO_4 druskos kiekis yra oksiduotas į Fe^{3+} jonus. Tirpale yra $0,1 \text{ ml } 0,1 \text{ mol/l KMnO}_4$ perteklius. Iš čia gauname santykį:

$$c_{\text{MnO}_4^-} : c_{\text{Mn}^{2+}} = 0,1 : 100.$$

Tarkime, kad $c_{\text{H}^+} = 1 \text{ mol/l}$. Tada

$$\varepsilon = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{0,1 \cdot 1}{100} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg 10^{-3} = 1,475 \text{ V}.$$

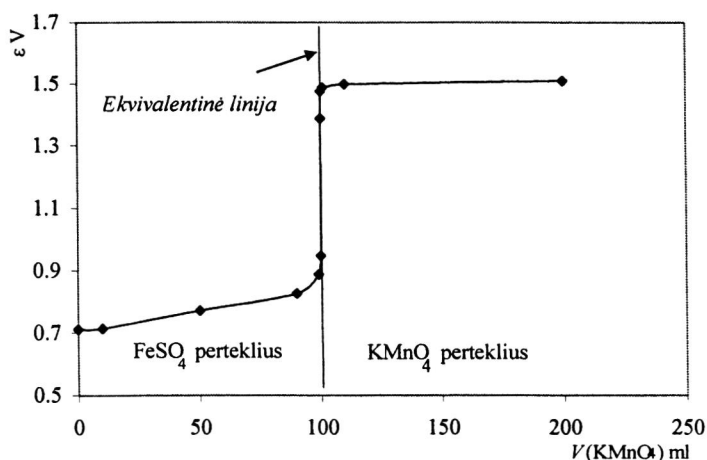
Analogiškai apskaičiuojamos oksidacijos-redukcijos potencialo vertės, kai yra KMnO_4 perteklius, kitais titravimo momentais. Oksidacijos-redukcijos potencialų vertės pateiktos 7.6 lentelėje.

Pagal 7.6 lentelės duomenis braižome oksidacijos-redukcijos potencialo ε priklausomybės nuo sunaudoto titravimui KMnO_4 kiekio grafiką.

Iš kreivės matome, kad ekvivalentinio taško rityje, kai $V_{\text{KMnO}_4} = 99,9 - 100,1 \text{ ml}$, vyksta didelis oksidacijos-redukcijos potencialo šuolis ($\varepsilon > 0,5 \text{ V}$). Pagal potencialo šuolį nustatome ekvivalentinį tašką potenciometru arba vizualiai, naudojant oksidacinius-redukcinius indikatorius, kurie keičia spalvą priklausomai nuo potencialo vertės. Kadangi titranto KMnO_4 tirpalas spalvotas, o redukuota jo forma Mn^{2+} bespalvė, šiam titravimui

7.6 lentelė. Oksidacijos-redukcijos potencialų vertės, titruojant 100 ml 0,1 mol/l FeSO_4 tirpalą titrantu KMnO_4 , kurio koncentracija $c_{\text{KMnO}_4} = 0,5 \text{ mol/l}$

$V_{\text{KMnO}_4}, \text{ml}$	Perfeklius, ml		$\frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}}$	$\frac{c_{\text{MnO}_4^-}}{c_{\text{Mn}^{2+}}}$	Oksidacijos-redukcijos potencialas ε, V
	FeSO_4	KMnO_4			
0	100	-	0,1	-	$\varepsilon = 0,77 + 0,059 \lg 0,1 = 0,711 \text{ V}$
10	90	-	0,11	-	$\varepsilon = 0,77 + 0,059 \lg 0,11 = 0,714 \text{ V}$
50	50	-	1	-	$\varepsilon = 0,77 + 0,059 \lg 1 = 0,77 \text{ V}$
90	10	-	9	-	$\varepsilon = 0,77 + 0,059 \lg 9 = 0,826 \text{ V}$
99	1	-	99	-	$\varepsilon = 0,77 + 0,059 \lg 99 = 0,887 \text{ V}$
99,9	0,1	-	999	-	$\varepsilon = 0,77 + 0,059 \lg 999 = 0,947 \text{ V}$
100	-	-	-	-	$\varepsilon = \frac{0,77 + 1,51 \cdot 5}{1 + 5} = 1,387 \text{ V}$
100,1	-	0,1	-	10^{-3}	$\varepsilon = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg 10^{-3} = 1,475 \text{ V}$
101	-	1	-	10^{-2}	$\varepsilon = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg 10^{-2} = 1,487 \text{ V}$
110	-	10	-	10^{-1}	$\varepsilon = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg 10^{-1} = 1,498 \text{ V}$
200	-	100	-	1	$\varepsilon = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg 1 = 1,510 \text{ V}$



7.4 pav. 100 ml 0,1 mol/l FeSO_4 tirpalo titravimo 0,5 mol/l KMnO_4 tirpalu ($c_{\text{H}^+} = 1 \text{ mol/l}$) titravimo kreivė.

indikatorių naudoti nebūtina.

Pusiausvirošios medžiagų koncentracijos ekvivalentiniame taške ir kituose titravimo kreivės taškuose priklauso nuo pusiausvyros konstantos K vertės (7.9), kuri priklauso nuo standartinių potencialų ε^0 verčių. Kuo didesnis šis skirtumas, tuo didesnis titravimo kreivės šuolis ir lengviau pasirinkti reikalingą oksidacinį-redukcinį indikatorių.

7.3.3. Oksidaciniai-redukciniai indikatoriai

Kai kuriems oksidaciniams-redukciniams titravimams naudojami spalvoti titrantų tirpalai, kurie keičia spalvą titravimo šuolio metu. Tokiems tyrimams naudojamas beindikatorinis titravimo būdas. Pavyzdžiui, permanganometrijos metode naudojamas violetinę spalvą turintis KMnO_4 tirpalas, jodometrijoje - intensyvią rudą spalvą turintis I_2 tirpalas. Šio tirpalo spalvos paryškinimui vis dėlto dažnai imamas krakmolo tirpalas.

Daugelyje oksidacijos-redukcijos reakcijų naudojamos bespalvės medžiagos, todėl titravimo šuolio (ekvivalentinio taško) nustatymui būtina naudoti indikatorius. Jie skirstomi į:

- būdinguosius,
- negrįžtamuosius,
- grįžtamuosius.

Būdingieji indikatoriai su oksiduota ar redukuota titranto ar analizuojamojo tirpalo forma sudaro junginį, kurio spalva yra būdinga. Pavyzdžiui, krakmolas su oksiduota sistemos $\frac{\text{I}_2}{2\text{I}^-}$ forma sudaro mėlynos spalvos junginį, SCN^- jonai oksiduotą sistemos $\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}}$ formą nudažo raudonai. Abiejų šių indikatorių redukuotos formos yra bespalvės.

Negrįžtamaisiais indikatoriais vadinami tokie indikatoriai, kurie potencialo šuolio, fiksuojamo titravimo kreivėse, metu oksiduojasi ar redukuojasi. Titravimo metu indikatoriaus spalva išblunka, todėl būtina jo pridėti papildomai. Dėl to dažnai nukenčia titravimo tikslumas, be to, negalima naudoti retitravimo būdo. Šie indikatoriai retai naudojami oksidaciniame-redukciniame titravime.

Dažniausiai ekvivalentinio taško nustatymui naudojami *grįžtamieji indikatoriai*. Šie indikatoriai sudaro oksidacines-redukcines poras, kuriose pusiausvyra, priklausomai nuo sistemos oksidacinio-redukcinio potencialo vertės titravimo metu, pasislenka kairėn ar dešinėn:



Indikatoriaus oksiduota forma Ind_{Oks} yra kitos spalvos nei redukuota Ind_{Red} forma. Indikatorius į titruojamąjį tirpalą gali būti pridėtas oksiduotos ar redukuotos formos. Pirmuoju atveju titruojamojo tirpalo oksidacijos-redukcijos potencialas padidėja, antruoju – sumažėja. Kad potencialo pokytis idėjus indikatorių būtų kuo mažesnis, imame minimalų indikatoriaus kiekį. Be to, indikatoriaus oksiduota Ind_{Oks} forma ar redukuota Ind_{Red} forma turi būti intensyvios spalvos. Patogiau naudoti dviejų spalvų

indikatorius, tačiau daugelis oksidacinių-redukcinių grįžtamųjų indikatorių yra vienos spalvos, t.y. viena forma yra spalvota, kita bespalvė.

Indikatorinės sistemos oksidacijos-redukcijos potencialas skaičiuojamas pagal *Nernsto* lygtį:

$$\varepsilon = \varepsilon_{Ind}^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{C_{Ind_{oks}}}{C_{Ind_{red}}}. \quad (7.12)$$

Dažnai oksidacinis-redukcinis titravimas atliekamas rūgščioje terpėje (rečiau neutralioje ar šarminėje), todėl sistemos oksidacijos-redukcijos potencialas priklauso nuo tirpalo pH vertės.

Žmogaus akis sugeba pastebėti spalvos pokytį, jei vienos spalvotos formos koncentracija skiriasi nuo kitos spalvotos formos koncentracijos ne mažiau 10 kartų. Tada akis mato spalvos kitimą šiame koncentracijų intervale:

$$\frac{10}{1} > \frac{C_{Ind_{oks}}}{C_{Ind_{red}}} > \frac{1}{10}.$$

Spalvos kitimo intervalą atitinkančios potencialų vertės (voltais) bus šios:

$$1) \quad \varepsilon = \varepsilon_{Ind}^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{10}{1} = \varepsilon_{Ind}^0 + \frac{0,059}{z},$$

$$2) \quad \varepsilon = \varepsilon_{Ind}^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{1}{10} = \varepsilon_{Ind}^0 - \frac{0,059}{z}.$$

Apskritai indikatoriaus perėjimo intervalą atitinkančios potencialų vertės (V) skaičiuojamos pagal (7.13) lygtį:

$$\varepsilon = \varepsilon_{Ind}^0 \pm \frac{0,059}{z}. \quad (7.13)$$

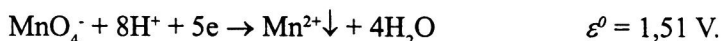
7.7 lentelė. Grįžtamieji oksidaciniai-redukciniai indikatoriai

Eil. Nr.	Indikatorius	Spalva		ε^0 V
		Oksiduotos formos	Redukuotos formos	
1	2	3	4	5
1	5-nitro-1,10 geležies fenantrolinatas (nitrofenantrolinas)	blyškiai žydra	raudona	1,25
2	N-fenilntrano rūgštis	violetinė	bespalvė	1,08
3	Erioglicinas	raudona	gelsvai žalia	0,98
4	Difenilamino-4-sulfo rūgštis	violetinė	bespalvė	0,83-0,91
5	Difenilaminas	violetinė	bespalvė	0,76
6	Difenilbenzidas	geltona	bespalvė	0,75
7	Tioninas pH $\approx$ 0 pH 7	violetinė violetinė	bespalvė bespalvė	0,6 0,06
8	Metileno mėlynasis	mėlyna	bespalvė	0,53

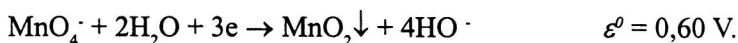
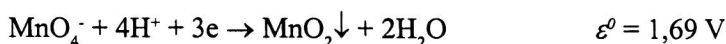
1	2	3	4	5
9	Indigotetrasulfonatas	mėlyna	bespalvė	0,36
10	Safraninas pH $\approx$ 0	raudonai violetinė	bespalvė	0,24
	pH 7	raudonai violetinė	bespalvė	-0,29

7.3.4. Permanganatometrija

Permanganatometrijos metodas pagrįstas KMnO_4 reakcija su reduktoriais rūgščioje terpėje. Rečiau naudojamas KMnO_4 nustatymui neutralioje ar šarminėje terpėje. Nustatant reduktorius rūgščioje terpėje vyksta ši reakcija:



Mažai rūgščiuose, neutraliuose ir šarminiuose tirpaluose vyksta šios reakcijos:



Labai šarminiuose tirpaluose nustatomi kai kurie organiniai junginiai:

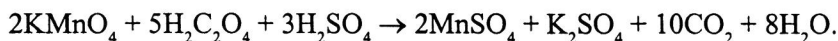


Titruojant KMnO_4 tirpalu rūgščioje terpėje, HNO_3 ir HCl rūgštys dėl pašalinį poveikį analizei turinčių medžiagų susidarymo nevartojamos.

Sveriant medžiagą analizinėmis svarstyklėmis tikslios koncentracijos KMnO_4 tirpalo pagaminti negalima, nes medžiagoje visada yra tam tikras kiekis MnO_2 ir kitų skilimo produktų. KMnO_4 yra stiprus oksidatorius, kuris gali oksiduoti vandenį ar kitas organines medžiagas.



Paruoštas KMnO_4 tirpalas laikomas 7-10 dienų tamsaus stiklo inde, kol baigiasi vandenyje esančių organinių medžiagų oksidacija. Susidariusios MnO_2 nuosėdos po to nufiltruojamos. Taip paruošto tirpalo koncentracija kuri laiką nekinta. Dažniausiai ruošiamas 0,05 mol/l koncentracijos KMnO_4 tirpalas. Šio tirpalo titras nustatomas naudojant etaloninį natrio oksalato $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ar oksalo rūgšties $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tirpalą.



Susidarę Mn^{2+} jonai katalitiškai veikia reakciją ir ją pagreitina. Analizei pagreitinti KMnO_4 tirpalas pašildomas iki 70-80 °C. Atliekant permanganatometrijos analizę bei skaičiuojant koncentracijas reikia prisiminti, kad KMnO_4 ekvivalentų molio masė

$$E_{\text{KMnO}_4} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{5} = \frac{158,04}{5} = 31,61 \text{ g arba ekvivalentiškumo faktorius } f_{\text{ekv}} = \frac{1}{5}.$$

Natrio oksalato $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ar oksalo rūgšties $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ekvivalentų molio masė $E = \frac{M}{2}$ arba ekvivalentiškumo faktorius $f_{\text{ekv}} = \frac{1}{2}$.

Oksalo rūgšties ar natrio oksalato tirpalas titruojant turi būti karštas. Jei baigiant titruoti tirpalas atvėsta, jis vėl pašildomas, bet neužvirinamas. KMnO_4 koncentracijai nustatyti patogų naudoti lygtį:

$$(V \cdot c_E)_{\text{KMnO}_4} = (V \cdot c_E)_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}; \quad (7.14)$$

čia V – tirpalų tūriai (ml), naudoti oksidaciniam-redukciniam titravimui; c_E – šių tirpalų molinės ekvivalentų koncentracijos.

Permanganatometriniam titravime indikatoriai nenaudojami, kadangi KMnO_4 tirpalas yra spalvotas, o Mn^{2+} jonai bespalviai. Titruojant labai praskiestus tirpalus, kartais naudojami oksidaciniai-redukciniai indikatoriai (difenilamino-4-sulfo rūgštis arba 5-nitro-1,10 geležies fenantrolinatas). Praktinis šio metodo vartojimas reduktorių nustatymui pateiktas 7.7 lentelėje.

7.3.5. Jodometrija

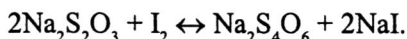
Jodometrinis analizės metodas pagrįstas reakcijomis, kurioms vykstant susidaro jodas arba jis yra suvartojamas reduktorių oksidavimui:



Ruošiant I_2 tirpalus jodo tirpumui padidinti naudojamas KI tirpalas:

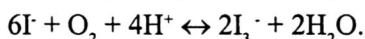


Oksidacijos-redukcijos potencialo vertė rodo, kad trijodidas nėra stiprus oksidatorius, todėl jis naudojamas stiprių reduktorių (Sn^{2+} , As^{3+} , Sb^{3+} , H_2S , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ir kt.) nustatymui. Dažnai jodometrijoje naudojamas grįžtamasis retitravimo metodas, kai į analizuojamąjį tirpalą sudedamas I_2 perteklius, kuris po reakcijos su reduktoriais retitruojamas tiosulfato tirpalu.



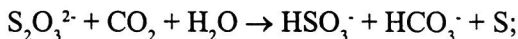
Titruotas jodo tirpalas gaminamas tirpinant tikslų elementinio jodo svėrinį koncentruotame KI tirpale. Taip pagamintas I_2 tirpalas laikomas tamsaus stiklo inde su šlifo kamščiu. I_2 tirpalo koncentracija tikrinama kitu darbinio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tirpalu. Darbinis $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tirpalas ruošiamas iš perkristalintos $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ druskos. Tikslus svėrinys nenaudojamas, todėl tirpalo koncentracija tikslinama etaloniniais I_2 , kalio dichromato ir kitais tirpalais. I_2 tirpalo koncentracija gali kisti dėl šių priežasčių:

- mažėja dėl I_2 lakumo (KI mažina I_2 lakumą),
- didėja dėl galimos I^- oksidacijos deguonimi, ištirpusiu vandenyje:

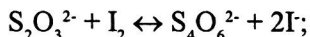
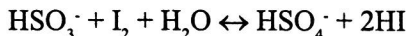


$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tirpalo koncentracija kinta dėl šių priežasčių:

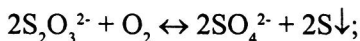
- dėl CO_2 poveikio vyksta reakcija:



HSO_3^- nutitravimui I_2 tirpalu sunaudojama 2 kartus daugiau I_2 nei tiosulfato $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ nutitravimui:



- dėl O_2 poveikio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ koncentracija mažėja:



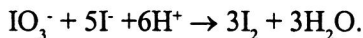
- mikroorganizmams (tiobakterijoms) patekus į tiosulfato tirpalą, jo koncentracija (titras) mažėja.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tirpalo titras stabilizuojamas, pridėjus nedidelį Na_2CO_3 kiekį.

Jodometrijos metode indikatoriumi naudojamas krakmolo vandeninis tirpalas, kurio koncentracija dažniausiai būna 0,2 %. Esant I_2 pėdsakams tirpale krakmolas nudažo tirpalą mėlynai. Krakmolo tirpalas per ilgesnį laiką veikiamas bakterijų suskyla. Toks tirpalas nebetinkamas naudoti jodometrinėje analizėje. Indikatoriaus veikimo laikas žymiai prailginamas, pridėjus nedidelį kiekį HgI_2 druskos. Jodometrija dėl savo paprastumo plačiai naudojama ne tik reduktorių, bet ir oksidatorių ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ir kt.), metalų jonų (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Sn^{2+} ir kt.), H_2O_2 ir kitų medžiagų nustatymui (7.1 lentelė).

7.3.6. Jodatometrija

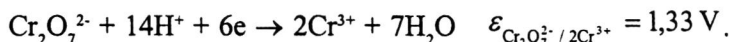
Šis metodas gali būti nagrinėjamas kaip atskira jodometrijos metodo rūšis. Dažniausiai jodotometrijos metodas taikomas įvairių organinių ir mineralinių rūgščių nustatymui. Pagrindinė reakcija vyksta taip:



Reakcijos metu išsiskyrusio I_2 kiekis tiesiogiai priklauso nuo H^+ jonų kiekio, dalyvaujančio reakcijoje. Rūgščių nustatymui į analizuojamąjį tirpalą pridedama neutralių KIO_3 ir KI tirpalų mišinio, ir išsiskyręs jodas nutitruojamas $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tirpalu. Šiuo metodu analizuojant net ir labai praskiestas rūgštis (10^{-6} mol/l) gaunami tikslūs rezultatai. Tačiau silpnosios organinės rūgštys (acto, oksalo, vyno) ne iki galo reaguoja net per ilgesnį laiką. Jų nustatymui naudojamas retitravimo būdas, kai į analizuojamąją rūgštį pridedama KIO_3 ir KI tirpalų mišinio, supilamas titruoto $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tirpalo perteklius, kuris po 20-30 min. retitruojamas jodo tirpalu. Vyno, citrinos, oksirūgštys gali būti nustatomos panašiai kaip ir stiprios rūgštys, kai tirpale yra Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} ar kitų jonų, kurie su šiomis rūgštimis sudaro stabilius kompleksinius junginius.

7.3.7. Chromatometrija

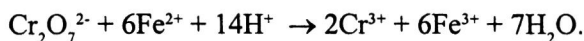
Chromatometrijos metodas pagrįstas įvairių medžiagų oksidiniu rūgščioje terpėje kalio dichromatu $K_2Cr_2O_7$:



$K_2Cr_2O_7$ yra silpnė oksidatorius nei $KMnO_4$, tačiau jis gana plačiai naudojamas įvairiems nustatymams. $K_2Cr_2O_7$ lengvai perkristalinamas ir gaunamas švarus, todėl iš jo nesunku pagaminti stabilų ore etaloninį tirpalą. Toks etaloninis tirpalas ilgą laiką nekeičia titro ir yra pranašesnis už etaloninį $KMnO_4$ tirpalą.

Titruojant $K_2Cr_2O_7$ praskiestu tirpalu parūgštinimui galima naudoti HCl tirpalą, kadangi chlorido jonų oksidacija iki laisvo chloro nevyksta. Šio reagento trūkumas yra žalsvos spalvos Cr^{3+} jonų susidarymas, trukdantis ekvivalentinio taško nustatymui titravimo metu. Ekvivalentinio taško fiksavimui naudojami oksidaciniai-redukciniai indikatoriai: difenilaminas, difenilamino sulfoninė rūgštis, fenilantranilo rūgštis ir kiti.

Plačiausiai chromatometrijos metodas taikomas geležies nustatymui įvairiuose mėginiuose. Prieš titravimą geležis turi būti redukuota į divalentę:



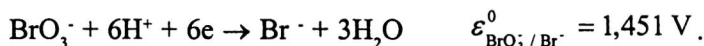
Ekvivalentiniame taške potencialo vertė yra:

$$\varepsilon = \frac{0,77 \cdot 1 + 1,33 \cdot 6}{1 + 6} = 1,25 \text{ V.}$$

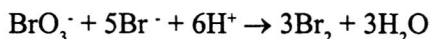
Vadinasi, šiam nustatymui tinka 5-nitro-1,10 geležies fenantrolinas ($\varepsilon^0 = 1,25 \text{ V}$) arba N-fenilantranilo rūgštis ($\varepsilon^0 = 1,08 \text{ V}$).

7.3.8. Bromatometrija

Bromatometrijos metodas pagrįstas reakcija rūgščioje terpėje:



Pirmas perteklinis $KBrO_3$ lašas momentaliai oksidina Br^- jonus iki laisvo bromo:



Išsiskyrusio Br_2 oksidacijos-redukcijos potencialas gana didelis, $\varepsilon_{Br_2/2Br^-}^0 = 1,087 \text{ V}$, todėl reakcija naudojama tiesioginiam BrO_3^- reduktorių nustatymui. Antro tipo reakcijose oksidatorius yra susidaręs laisvas Br_2 , kuris su kai kuriais organiniais junginiais reaguoja stecheometriškai, be šalutinių junginių susidarymo.

Etaloninis $KBrO_3$ tirpalas ruošiamas iš tikslos kristališkos druskos svėrinio. Švari $KBrO_3$ druska gaunama ją perkristalinus ir išdžiovinus 150-180 °C temperatūroje. Pagamintas etaloninis $KBrO_3$ tirpalas yra stabilus neribotą laiką, jo titras tikrinamas jodometrinio būdu, pridendant į žinomą $KBrO_3$ tirpalo kiekį, turintį KI tirpalo perteklių, ir nutitruojant išsiskyrusį jodą natrio tiosulfato tirpalu.

Praktiniams tyrimams neutralioje terpėje naudojamas tikslios koncentracijos KBrO_3 ir apie 5 kartus didesnio kiekio KBr tirpalų mišinys. Parūgštinus mišinį, išsiskiria ekvivalentinis Br_2 kiekis pridėtam KBrO_3 kiekiui.

Bromatometrinėje analizėje ekvivalentinio taško nustatymui naudojami metiloranžinis ar metilraudonasis indikatoriai. Ekvivalentiniame taške išsiskyręs Br_2 oksiduoja indikatorius, todėl jų spalva išblunka. Naudojant šį metodą nustatomi neorganiniai ar organiniai reduktoriai (7.1 lentelė).

7.3.9. Cerimetrija, vanadometrija

Cerimetrijos ir vanadometrijos oksidaciniame-redukciniame titravime titrantais naudojami etaloniniai $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ir NH_4VO_3 tirpalai. Abu tirpalus galima paruošti iš tiksliai pasvertų medžiagų svėrinčių. Šie metodai yra rečiau naudojami praktikoje, todėl čia jie plačiau neaptariami.

7.3.10. Oksidacinio-redukcinio titravimo taikymas

7.8 lentelėje pateikiama įvairių oksidacinio-redukcinio titravimo metodų panaudojimo galimybės įvairių medžiagų nustatymui.

7.8 lentelė. Oksidacinio-redukcinio titravimo panaudojimo galimybės

Eil. Nr.	Etaloninis tirpalas (titrantas)	Analizuojama		Reakcijos produktas
		elementas	medžiaga	
1	2	3	4	5
1	Ce^{4+} ar KMnO_4	As^{3+} Br^- Cr^{3+} Fe^{2+} $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ Sb^{3+} Sn^{2+} Ti^{3+} V^{4+}	HAsO_2 (H_3AsO_3) Br^- $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ FeSO_4 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ SbCl_4^- SnCl_4^{2-} TiCl_3 VO^{2+}	H_3AsO_4 Br_2 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ Fe^{3+} $\text{CO}_2 \uparrow$ SbCl_6^- SnCl_6^{2-} TiO^{2+} VO_2^+
2	I_2 / $\text{KI}(\text{I}_3^-)$	As^{3+} CN^- N_2H_4 S^{2-} $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ Sn^{2+}	HAsO_2 HCN N_2H_4 H_2S $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ SnCl_4^{2-}	H_3AsO_4 ($\text{pH} < 2$) ICN $\text{N}_2 \uparrow$ $\text{S} \downarrow$ $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ SnCl_6^{2-}
3	KI (perteklius)	Cu^{2+}	Cu^{2+}	CuI

1	2	3	4	5
		Fe ³⁺ NO ₂ ⁻ O ₃	Fe ³⁺ HNO ₂ O ₃	Fe ²⁺ NO O ₂ ↑
4	KBrO ₃	As ³⁺ Cu ⁺ Fe ²⁺ H ₂ O ₂ N ₂ H ₄ Sb ³⁺ Se Sn ²⁺	HAsO ₂ CuCl ₂ Fe ²⁺ H ₂ O ₂ N ₂ H ₅ ⁺ SbCl ₄ ⁻ Se SnCl ₄ ²⁻	H ₃ AsO ₄ Cu ²⁺ Fe ³⁺ O ₂ ↑ N ₂ ↑ SbCl ₆ ⁻ H ₂ SeO ₃ SnCl ₆ ²⁻
5	K ₂ Cr ₂ O ₇	Fe ²⁺ I ⁻	FeSO ₄ KI	Fe ₂ (SO ₄) ₃ I ₂ (I ₃ ⁻)
6	KIO ₃	As ³⁺ Hg ⁺ I ⁻ N ₂ H ₄ SCN ⁻ Sb ³⁺ Sn ²⁺	HAsO ₂ Hg ₂ Cl ₂ I ⁻ N ₂ H ₄ SCN ⁻ SbCl ₄ ⁻ SnCl ₄ ²⁻	H ₃ AsO ₄ HgCl ₄ ²⁻ ICl(HCl rūgštyje) N ₂ ↑ ICN SbCl ₆ ⁻ SnCl ₆ ²⁻
7	CrCl ₂	Ag ⁺ Bi ³⁺ Cr ⁶⁺ Cu ²⁺ Fe ³⁺ Mo ⁶⁺ Ti ⁴⁺	AgNO ₃ BiO ⁺ Cr ₂ O ₇ ²⁻ Cu ²⁺ Fe ³⁺ Mo ⁶⁺ Ti ⁴⁺	Ag ↓ Bi ↓ Cr ³⁺ CuCl ₂ ⁻ Fe ²⁺ Mo ³⁺ Ti ³⁺
8	Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ · 6H ₂ O	Au ³⁺ Ce ⁴⁺ Cr ⁶⁺ Mn ⁷⁺ V ⁵⁺	Au ³⁺ Ce ⁴⁺ Cr ₂ O ₇ ²⁻ MnO ₄ ⁻ VO ₂ ⁺	Au ↓ Ce ³⁺ Cr ³⁺ Mn ²⁺ VO ²⁺
9	Hg ₂ (NO ₃) ₂	Fe ³⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺
10	Na ₂ S ₂ O ₃	I ₂	I ₂	I ⁻
11	TiCl ₃	Bi ³⁺ Cu ²⁺ Fe ³⁺ Sb ⁵⁺	BiO ⁺ Cu ²⁺ Fe ³⁺ SbCl ₆ ⁻	Bi ↓ CuCl ₂ ⁻ Fe ²⁺ SbCl ₄ ⁻

1	2	3	4	5
		Se ⁴⁺	H ₂ SeO ₃	Se ↓
		V ⁵⁺	VO ₂ ⁺	VO ²⁺
12	C ₆ H ₈ O ₆	Br ⁵⁺	BrO ₃ ⁻	Br ⁻

7.4. Nusodinamasis titravimas (sedimetrija)

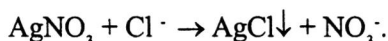
Nusodinamasis titravimas yra titrimetrinės analizės metodas, pagrįstas nusodinimo reakcijomis. Šis analizės metodas yra greitesnis, tačiau ne toks tikslus kaip gravimetrinė analizė. Reakcijos, vykstančios nusodinamojo titravimo metu, turi atitikti šiuos reikalavimus:

- greitas nuosėdų susidarymas titravimo metu,
- mažas susidarančių nuosėdų tirpumas,
- minimalus priemaišų sąsėdis su nuosėdomis,
- tinkamas indikatorius ekvivalentinio taško nustatymui.

Išvardinti faktoriai riboja šio metodo panaudojimą titrimetrinėje analizėje. Analizėje dažniau naudojami argentometrijos ir merkurometrijos nusodinamojo titravimo metodai.

7.4.1. Argentometrija

Argentometrijos metodas pagrįstas nusodinimo reakcija, vykstančia tarp etaloninio AgNO₃ tirpalo ir halogenidų jonų, pavyzdžiui:

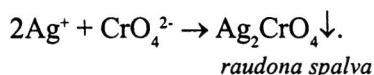


Argentometrija pagal naudojamus indikatorius skirstoma į šiuos metodus:

- *Moro* (indikatorius K₂CrO₄),
- *Volhardo* (indikatorius Fe³⁺ druska),
- *Fajanso* (adsorbciniai indikatoriai); šis argentometrijos metodas yra sudėtingas ir retai naudojamas, todėl jo nenagrinėsime.

7.4.1.1. Halogenidų nustatymas *Moro* metodu

Chloridai ar kiti halogenidai titruojami AgNO₃ tirpalu naudojant indikatoriumi K₂CrO₄. Visiškai nutitravus Cl⁻ jonus, minimalus perteklinis AgNO₃ kiekis momentaliai išskiria nuosėdas su indikatoriumi, nes vyksta reakcija, įgalinanti nustatyti titravimo pabaigą:

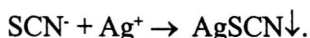


Titravimo pabaigai nustatyti būtina pridėti vieną lašą ar didesnę AgNO₃ tirpalo

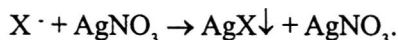
perteklių, nes baltame Ag_2Cl nuosėdų ir geltoname K_2CrO_4 fone sunku pastebėti susidarančių AgCrO_4 nuosėdų pėdsakus. Šio titravimo patikslinimui būtina atlikti tuščią bandymą be Cl^- jonų. Indikatoriaus K_2CrO_4 nutitravimui sunaudotas AgNO_3 kiekis įvertinamas apskaičiuojant analizės rezultatus. K_2CrO_4 koncentracija yra 20 %. Į titruojamąjį tirpalą dedami 1-2 lašai indikatoriaus. *Moro* metodas tinka titravimui neutralioje arba mažai šarminėje terpėje, geriausiai $\text{pH} \sim 8$. Rūgščioje terpėje dėl HCrO_4^- jono susidarymo mažėja indikatoriaus jautrumas, o labai šarminėje terpėje gali susidaryti nepageidaujami produktai - AgOH ir Ag_2O . *Moro* metodas taikomas Cl^- ir Br^- nustatymui, nes su I^- ir SCN^- jonais gautos nuosėdos pasižymi adsorbcinėmis savybėmis, ir analizė tampa netiksli.

7.4.1.2. Volhardo metodas

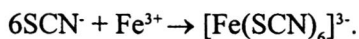
Volhardo metodas pagrįstas AgNO_3 tirpalo titravimo reakcija etaloniniu kalio tiocianato tirpalu:



Metodas dažnai taikomas halogenidų nustatymui, naudojant grįžtamąjį titravimo arba retitravimo metodą. Dažniausiai nustatant Cl^- ar kitus halogenidų jonus X^- pridedamas žinomas tūris etaloninio AgNO_3 tirpalo perteklius:



AgNO_3 tirpalo perteklius pagal pirmąją lygtį retitruojamas standartiniu KSCN tirpalu, pridėjus 2-3 ml $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ indikatoriaus ir ~ 5 ml 6 mol/l HNO_3 tirpalo. Titravimo pabaigai nustatyti vyksta reakcija tarp titranto KSCN ir indikatoriaus:



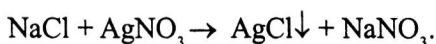
raudona spalva

Pirmas perteklinio KSCN tirpalo lašas nudažo titruojamąjį tirpalą oranžine spalva. *Volhardo* metodą galima panaudoti $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} ir kitų anijonų, sudarančių nuosėdas su AgNO_3 tirpalu, nustatymui. Metodo privalumas yra galimybė nustatyti halogenidus X^- rūgščioje terpėje.

7.4.1.3. Nusodinamojo titravimo kreivė

7.6 pavyzdys. Nagrinėjame NaCl tirpalo titravimo etaloniniu AgNO_3 tirpalu kreivę. Titruojame 50 ml 0,1 mol/l NaCl tirpalo 0,1 mol/l AgNO_3 tirpalu. Reikia apskaičiuoti pCl vertes įvairiais titravimo momentais.

Sprendimas. Titravimo metu vyksta reakcija:



AgCl tirpumo sandaugos vertę įrašome iš 4 lentelės (Priedai):

$$Ts_{(AgCl)} = 1,8 \cdot 10^{-10}.$$

Apskaičiuojame AgCl druskos tirpumą:

$$S_{AgCl} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}.$$

Titravimo pradžioje, kai $V_{AgNO_3} = 0,0 \text{ ml}$,

$$pCl = -\lg c_{Cl^-} = -\lg 0,1 = 1.$$

Iki ekvivalentinio taško c_{Cl^-} jonų koncentraciją apskaičiuojame pagal lygtį:

$$c_{Cl^-} = \frac{V_{NaCl} \cdot c_{NaCl} - V_{AgNO_3} \cdot c_{AgNO_3}}{V_{NaCl} + V_{AgNO_3}}.$$

Kai $V_{AgNO_3} = 1,0 \text{ ml}$,

$$c_{Cl^-} = \frac{50 \cdot 0,1 - 1 \cdot 0,1}{50 + 1} = 0,096 \text{ mol/l},$$

$$pCl = -\lg 0,096 = 1,02.$$

Kai $V_{AgNO_3} = 50 \text{ ml}$, NaCl sureaguoja su $AgNO_3$ ekvivalentiniais kiekiais susidarant AgCl, todėl šiame ekvivalentiniame taške chlorido jonų koncentracija skaičiuojama pagal lygtį:

$$c_{Cl^-} = \sqrt{Ts_{(AgCl)}} = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l},$$

$$pCl = 4,87.$$

Kai $V_{AgNO_3} = 50,1 \text{ ml}$, tirpale yra $AgNO_3$ perteklius, todėl:

$$c_{Ag^+} = \frac{c_{Ag^+ \text{ perteklius}}}{V_{tirpalo}} + \frac{S_{(AgCl)}}{c_{Ag^+}},$$

$$c_{Ag^+} = \frac{0,1 \cdot 0,1}{100,1} + \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{c_{Ag^+}},$$

iš čia:

$$c_{Ag^+} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l},$$

$$c_{Cl^-} = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{1,02 \cdot 10^{-4}} = 1,75 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l},$$

$$pCl = 5,75.$$

7.9 lentelė. pCl verčių kitimas titruojant 50 ml 0,1 mol/l NaCl tirpalą 0,1 mol/l AgNO₃ tirpalu

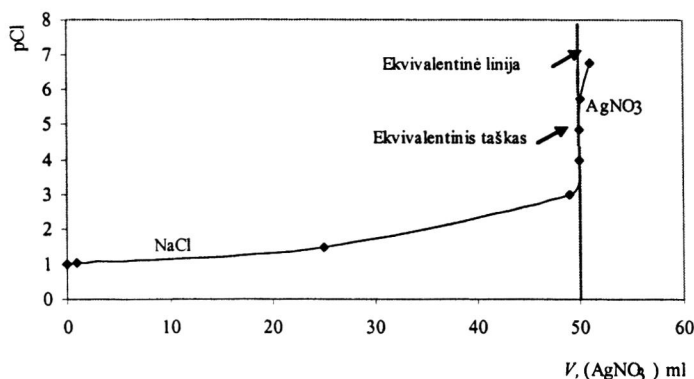
Eil.Nr.	V_{AgNO_3} , ml	c_{Cl^-} , mol/l	pCl
1	0,0	1,0	1,00
2	1,0	0,096	1,02
3	25,0	0,033	1,48
4	49,0	0,001	3,00
5	49,9	$1,02 \cdot 10^{-4}$	3,99
6	50,0	$1,33 \cdot 10^{-5}$	4,87
7	50,1	$1,75 \cdot 10^{-6}$	5,75
8	51,0	$1,80 \cdot 10^{-7}$	6,75

Pagal NaCl tirpalo nusodinimo AgNO₃ tirpalu būklės įvairiais titravimo momentais duomenis (pateiktus 7.9 lentelėje) braižome titravimo keivę (7.5 pav.).

Pradžioje titravimo tirpalo pCl keičiasi nedaug, nes analizuojamajame NaCl tirpale vyrauja didelis Cl⁻ jonų perteklius, tačiau arčiau ekvivalentinio taško kiekvienas pridėto etaloninio AgNO₃ tirpalo lašas turi didelę įtaką pCl vertei. Matome, kad ekvivalentinis taškas pCl = 4,87 yra viduryje šuolio tarp pCl verčių 3,99 ir 5,75.

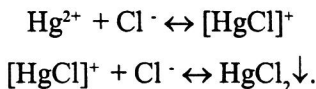
Titruojant toliau virš ekvivalentinio taško, pridėtas į NaCl tirpalą indikatorius K₂CrO₄ tirpalą nudažys gelsva spalva dėl Ag₂CrO₄ pėdsakų susidarymo titravimo tirpale.

Nusodinamojo titravimo kreivės pobūdis priklauso nuo tirpalų koncentracijų. Mažėjant koncentracijoms titravimo pCl verčių šuolis mažėja, todėl tampa sunkiau tiksliai nustatyti ekvivalentinį tašką, tuo pačiu gaunamos didesnės titravimo paklaidos. Praktikoje nusodinamajam titravimui naudojami 0,1 mol/l koncentracijos tirpalai.

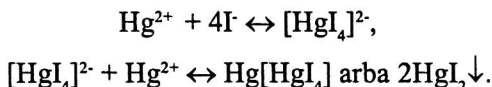
7.5 pav. 50 ml 0,1 mol/l NaCl titravimo kreivė 0,1 mol/l etaloniniu AgNO₃ tirpalu.

7.4.2. Merkurometrija

Merkurometrijos nusodinamojo titravimo metodas pagrįstas halogenidų reakcija su $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ titrantu:



Ekvivalentinis taškas nustatomas naudojant įvairius indikatorius, kurie su Hg^{2+} jonų pertekliumi analizuojamajame tirpale sudaro nuosėdas ar spalvotus junginius. Pavyzdžiui, natrio nitroprusidas $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]$ sudaro bespalves nuosėdas su Hg^{2+} jonais, difenilkarbazonas – mėlynas nuosėdas, b-nitrozo-a-naftolas – raudonas. Titruojant jodidus susidaro raudonos spalvos HgI_2 nuosėdos, todėl indikatorius nereikia:



Merkurometrijos metodas turi kai kurių privalumų lyginant su argentometrijos metodu:

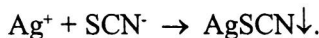
- halogenidus ir tiocianatus galima nustatyti tiesioginiu titravimu rūgščioje terpėje,
- šiuo metodu galima nustatyti Hg^{2+} druskas,
- daugelis pašalinių jonų, trukdančių nustatyti halogenidus *Moro* ar *Volhardo* metodais, neturi didesnės įtakos merkurometrijoje naudojant $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ar $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ titrantes,
- gyvsidabrio junginiai lengviau regeneruojami.

Pagrindinis metodo trūkumas, ribojantis jo platesnį panaudojimą, yra gyvsidabrio druskų toksiškumas.

7.4.3. Nusodinamojo titravimo etaloniniai tirpalai

Pagrindiniai argentometrijos etaloniniai tirpalai yra AgNO_3 , NaCl , KSCN ar NH_4SCN .

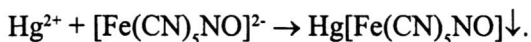
Tiksli AgNO_3 koncentracija nustatoma titruojant etaloniniu NaCl tirpalu. Etaloninis NaCl tirpalas ruošiamas iš chemiškai gryno NaCl , sveriant jo bandinį. Tuo būdu gautas tirpalas yra titrantas. KSCN ir NH_4SCN tirpalai ruošiami iš perkristalintų druskų. Jų tiksli koncentracija nustatoma titruojant tikslios koncentracijos AgNO_3 tirpalu:



Tikslios koncentracijos žinomas AgNO_3 tirpalo tūris supilamas į titravimo kolbą (indikatorius $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)$) ir titruojamas tiocianatu SCN^- , kol maišant neišnyksta rausva $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ spalva.

Merkurometrijoje pagrindiniai tirpalai yra $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, NaCl ar NH_4SCN . $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ tirpalo dėl druskos higroskopiškumo tikslios koncentracijos paruošti negalima. Jo tiksli

koncentracija ar titras nustatomas pagal etaloninį NaCl tirpalą. Žinomas tikslios koncentracijos NaCl tirpalo tūris pilamas į titravimo kolbą (indikatorius natrio nitroprusidas) ir titruojamas $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ druskos tirpalu, kol pasirodo neišnykstančios gyvsidabrio nitroprusido drumzlės:



Difenilkarbazonas ekvivalentiniame taške tirpalą nudažo mėlynai.

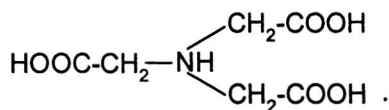
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ tirą galima nustatyti NH_4SCN titruotu tirpalu naudojant indikatoriumi Fe^{3+} druskas.

7.5. Kompleksonometrija

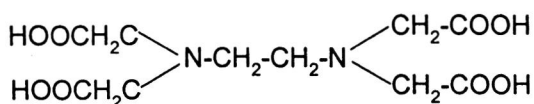
Kompleksonometrija – titrimetrinės analizės metodas, pagrįstas kompleksų panaudojimu. Daugelis divalenčių, trivalenčių ir keturvalenčių metalų su kompleksonais sudaro patvarius, vandenyje tirpius kompleksinius junginius. Buferiniais tirpalais nustačius tam tikrą terpę, pridėjus indikatorių, analizuojamųjų metalų jonai nustatomi titruojant kompleksonų tirpalais. Ekvivalentiniame titravimo taške visi analizuojamojo metalo jonai surišami į patvarų kompleksinį junginį, todėl perteklinis kompleksono (titranto) lašas keičia indikatoriaus spalvą. Šis metodas yra patogus ir daug greitesnis už gravimetriją.

7.5.1. Kompleksonometriniai titrantai

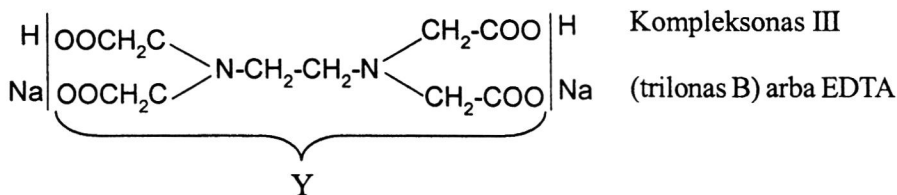
Kompleksonais vadinamos organinės medžiagos, turinčios vieną ar kelias aminodikarboksilines grupes $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ ir sudarančios su kationais chelatininius kompleksus. Vienas iš pirmųjų kompleksonų buvo (kompleksonas I, trilonas A) 2,2', 2''-nitrilotriacto rūgštis:



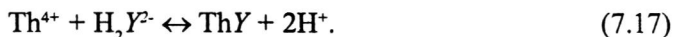
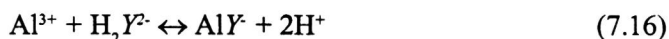
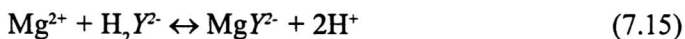
Dabar susintetinta ir išnagrinėta daugiau kaip 200 įvairių kompleksonų. Dažniausiai kompleksometrijoje naudojamas kompleksonas II (etilendinitrotetraacto rūgštis) ir kompleksonas III (trilonas B) arba kompleksono II dinatrio druska.



Kompleksonas II
(trilonas A)



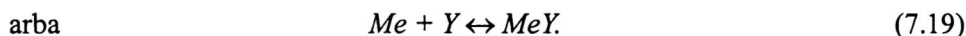
Kompleksonas II (H_4Y) arba kompleksono II mononatrio druska (NaH_3Y) dėl mažo tirpumo vandenyje kompleksonometriniam titravimui nenaudojama, tačiau kompleksonas III ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) dėl gero tirpumo dažnai naudojamas. Titruojant šia druska įvairių metalų katijonus išsiskiria H^+ jonai, tačiau dalyvaujant buferiniams tirpalams analizuojamojo tirpalo pH vertės beveik nekinta:



(7.15) reakciją, vykstančią titruojant Mg^{2+} jonus *EDTA* (kompleksonu III), galima pavaizduoti:

Iš reakcijų (7.15), (7.16), (7.17) lygčių matome, kad nepriklausomai nuo metalo katijono krūvio reakcijoje dalyvauja ($\text{Me}^{n+} : \text{EDTA} = 1:1$), todėl nustatomojo metalo Me^{n+} ir titranto *EDTA* ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) ekvivalentų molio masės lygios jų molio masėms.

Titruojant kompleksonu III įvairių metalų katijonus, susidarę kompleksiniai junginiai yra skirtingo patvarumo, kuris labai priklauso nuo tirpalo terpės. Kompleksinių junginių patvarumas priklauso nuo jų patvarumo konstantų verčių. Bendruoju atveju šitai galima užrašyti taip:



$$K_{\text{pat}} = \frac{c_{\text{MeY}}}{c_{\text{Me}} \cdot c_{\text{Y}}}. \quad (7.20)$$

7.10 lentelė. Įvairių metalų ir kompleksono III kompleksinių junginių patvarumo konstantos

Metalas	$\lg K_{\text{MeY}}$	Metalas	$\lg K_{\text{MeY}}$	Metalas	$\lg K_{\text{MeY}}$
Fe^{3+}	25,1	Ni^{2+}	18,6	Ce^{3+}	16,0
Th^{4+}	23,2	Pb^{2+}	18,0	La^{3+}	15,4
Cr^{3+}	23,0	Cd^{2+}	16,5	Mn^{2+}	14,0
Bi^{3+}	22,8	Zn^{2+}	16,5	Ca^{2+}	10,7
VO^{2+}	18,8	Co^{2+}	16,3	Mg^{2+}	8,7
Cu^{2+}	18,8	Al^{3+}	16,1	Sr^{2+}	8,6
				Ba^{2+}	7,8

Iš (7.10) lentelėje pateiktų duomenų matome, kad mažiausiai patvarūs yra šarminių žemių metalų Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} kompleksiniai junginiai. $Y(Y^{4-})$ koncentracija priklauso nuo titruojamojo tirpalo pH vertės. Ypač didelę reikšmę tai turi titruojant kompleksonu III metalų jonus (Mg^{2+} , Ca^{2+} ir kitų), sudarančius mažą stabilumą turinčius kompleksinius junginius. Juos galima nutitruoti tik šarminėje terpėje. Tam naudojamas amoniakinis buferinis tirpalas, kurio $pH \approx 8,9$. Katijonai Fe^{3+} , Th^{4+} , Cr^{3+} , sudarantys patvarius kompleksinius junginius, gali būti titruojami kompleksonu III rūgščioje terpėje.

Kompleksono II (H_4Y) keturių pakopų disocijacijos konstantos ir jų vertės yra tokios:

$$K_1 = \frac{c_{H^+} \cdot c_{H_3Y^-}}{c_{H_4Y}} = 1,0 \cdot 10^{-2},$$

$$K_2 = \frac{c_{H^+} \cdot c_{H_2Y^{2-}}}{c_{H_3Y^-}} = 2,16 \cdot 10^{-3},$$

$$K_3 = \frac{c_{H^+} \cdot c_{HY^{3-}}}{c_{H_2Y^{2-}}} = 6,92 \cdot 10^{-7},$$

$$K_4 = \frac{c_{H^+} \cdot c_{Y^{4-}}}{c_{HY^{3-}}} = 5,5 \cdot 10^{-11}.$$

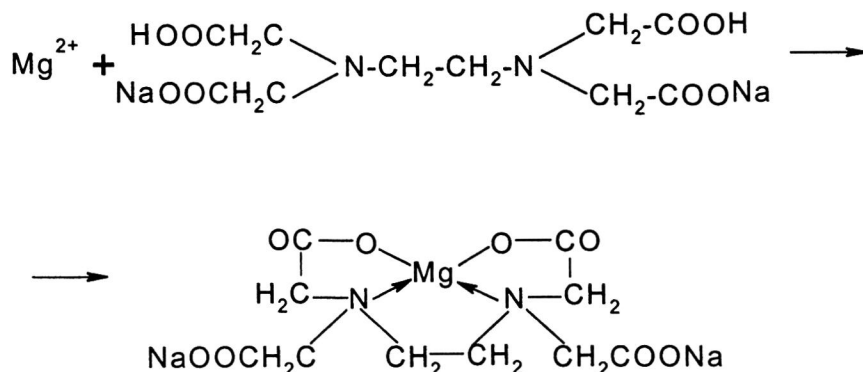
Kompleksinių junginių $EDTA-Me^{n+}$ frakcijų sudėtys esant bet kokiai tirpalo pH vertei gali būti apskaičiuotos pagal lygtį:

$$\alpha_{Y^{4-}}(\beta_{Y^{4-}}) = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}{c_{H^+} + K_1 \cdot c_{H^+}^3 + K_1 \cdot K_2 \cdot c_{H^+}^2 + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot c_{H^+} + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}; \quad (7.21)$$

čia K_1, K_2, K_3 ir K_4 - H_4Y disocijacijos konstantų vertės.

7.7 pavyzdys. Tirpalo pH yra 9. Reikia apskaičiuoti nesurištos i kompleksinį junginį frakcijos $Y^4 \beta_{Y^{4-}}$ vertes.

Sprendimas. $\beta_{Y^{4-}}$ vertės gali būti apskaičiuotos pagal (7.21) lygtį:



$$\beta_{Y^{4-}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-2} \cdot 2,16 \cdot 10^{-3} \cdot 6,92 \cdot 10^{-7} \cdot 5,5 \cdot 10^{-11}}{1,0 \cdot 10^{-9} + 1,0 \cdot 10^{-2} \cdot (1,0 \cdot 10^{-9})^3 + 1,0 \cdot 10^{-2} \cdot 2,16 \cdot 10^{-3} \cdot (1,0 \cdot 10^{-9})^2 + 1,0 \cdot 10^{-2} \cdot 2,16 \cdot 10^{-3} \cdot 6,92 \cdot 10^{-7} \cdot 1,0 \cdot 10^{-9} + 1,0 \cdot 10^{-2} \cdot 2,16 \cdot 10^{-3} \cdot 6,92 \cdot 10^{-7} \cdot 5,5 \cdot 10^{-11}} = 5,2 \cdot 10^{-2}$$

Analogiškai gali būti apskaičiuotos $\beta_{Y^{4-}}$ vertės, esančios EDTA (kompleksono III) tetraanijone Y^{4-} , priklausomai nuo įvairių tirpalo pH verčių (7.11 lentelė).

7.11 lentelė. $\beta_{Y^{4-}}$ vertės, kintančios priklausomai nuo tirpalo pH

pH	$\beta_{Y^{4-}}$	pH	$\beta_{Y^{4-}}$	pH	$\beta_{Y^{4-}}$
2,0	$3,7 \cdot 10^{-14}$	5,0	$5,3 \cdot 10^{-7}$	9,0	$5,2 \cdot 10^{-2}$
2,5	$1,3 \cdot 10^{-12}$	2,2	$2,2 \cdot 10^{-5}$	10,0	0,35
3,0	$2,5 \cdot 10^{-11}$	4,8	$4,8 \cdot 10^{-4}$	11,0	0,85
4,0	$3,8 \cdot 10^{-9}$	5,4	$5,4 \cdot 10^{-3}$	12,0	0,98

Naudojant $\beta_{Y^{4-}}$ konstantą galima susieti analitiškai pridėtą kompleksono III koncentraciją (c_Y) su tetraanijono koncentracija (Y^{4-}). Susidarant kompleksiniams junginiams iš įvairių metalų katijonų ir kompleksono III sunku nustatyti $Y(Y^{4-})$ tetraanijono koncentraciją pagal patvarumo konstantos (7.20) lygtį dėl keletos galimų pusiausvyrų.

$$\beta_{Y^{4-}} = \frac{c_{Y^{4-}}}{c_Y}$$

(7.20) lygtyje pakeitę $c_{Y^{4-}} = \beta_{Y^{4-}} \cdot c_Y$ gauname:

$$K_{MeY} = \frac{c_{MeY^{4-}}}{c_{Me^{n+}} \cdot c_Y \cdot \beta_{Y^{4-}}} \quad (7.22)$$

arba

$$K'_{MeY} = K_{MeY} \cdot \beta_{Y^{4-}} = \frac{c_{MeY^{n-4}}}{c_{Me^{n+}} \cdot c_Y} \quad (7.23)$$

Nauja konstantos K'_{MeY} vertė priklauso nuo tirpalo pH vertės ir yra vadinama *sąlygine kompleksinio junginio susidarymo konstanta*. c_Y vertė dažniausiai apskaičiuojama pagal kompleksono III kiekį, kurio buvo pridėta titruojant, ir pagal Me^{n+} jonų kiekį, kuris buvo titruojamajame tirpale.

7.5.2. Kompleksonometrinio titravimo kreivės

7.8 pavyzdys. Reikia apskaičiuoti pCa vertes įvairiais titravimo momentais, titruojant 50,0 ml 0,1 mol/l Ca^{2+} tirpalą 0,1 mol/l EDTA tirpalu pH = 10. Nubraižyti titravimo kreivę.

Sprendimas. Pagrindinė titravimo reakcija vyksta taip:



Kompleksinio jono CaY^{2-} patvarumo konstantos vertės sužinome iš (7.10) lentelės:

$$\lg K_{\text{CaY}^{2-}} = 10,7,$$

iš čia

$$K = 5,0 \cdot 10^{-10}.$$

Iš (7.11) lentelės sužinome $\beta_{\text{Y}^{4-}}$ vertę. Kai pH 10, $\beta_{\text{Y}^{4-}} = 0,35$.

Pagal (7.23) lygtį apskaičiuojame pusiausvyros konstantos vertę:

$$K'_{\text{CaY}^{2-}} = K_{\text{CaY}^{2-}} \cdot \beta_{\text{Y}^{4-}} = 5,0 \cdot 10^{10} \cdot 0,35 = 1,7 \cdot 10^{10}.$$

Iki ekvivalentinio taško pCa vertės skaičiuojamos pagal pagrindinę titravimo reakciją.

Prieš titravimą, kai $V_{\text{EDTA}} = 0,0 \text{ ml}$,

$$c_{\text{Ca}^{2+}} = 0,1 \text{ mol/l},$$

$$\text{pCa} = -\lg c_{\text{Ca}^{2+}} = -\lg 0,1 = 1,0.$$

1) Prieš titravimą reaguojančių medžiagų ir produkto koncentracijos bus tokios:

Ca^{2+}	Y^{4-}	CaY^{2-}
$(50 \cdot 0,1) = 5 \text{ mmol}$	0 mmol	0 mmol

2) Titruojant dalis Ca^{2+} jonų surišami į kompleksinį joną, todėl reaguojančių medžiagų ir produkto koncentracijos kinta,

Ca^{2+}	Y^{4-}	CaY^{2-}
$49 \cdot 0,1 = 4,9 \text{ mmol}$	0 mmol	$0,1 \text{ mmol}$

Kai $V_{\text{EDTA}} = 1,0 \text{ ml}$,

$$c_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{4,9}{51} = 0,096 \text{ mol/l},$$

$$\text{pCa} = 1,02.$$

3) $V_{\text{EDTA}} = 25,0 \text{ ml}$,

$$c_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{2,5}{75} = 0,033 \text{ mol/l},$$

$$\text{pCa} = 1,5.$$

4) $V_{\text{EDTA}} = 49,0 \text{ ml}$,

$$c_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{0,2}{99} = 0,001 \text{ mol/l},$$

$$\text{pCa} = 2,0.$$

5) $V_{EDTA} = 50,0$ ml. Visi Ca^{2+} jonai įeina į kompleksinio jono sudėtį.

Pradžia	5,0 mmol	5,0 mmol	0,0 mmol
	Ca^{2+}	+	$\text{Y}^{4-} \leftrightarrow \text{CaY}^{2-}$
Pabaiga	x	x	5,0 mmol

Pusiausvyros konstantos apskaičiavimui naudojama (7.52) lygtis:

$$K'_{\text{CaY}^{2-}} = \frac{c_{\text{CaY}^{2-}}}{c_{\text{Ca}^{2+}} \cdot c_Y}$$

Įrašome žinomus dydžius į šią lygtį ir ją matematiškai pertvarę gauname:

$$1,7 \cdot 10^{10} = \frac{5,0}{x \cdot x \cdot 100},$$

$$1,7 \cdot 10^{10} \cdot 10^2 \cdot x^2 = 5,$$

$$x = \sqrt{\frac{5}{1,7 \cdot 10^{12}}} = 1,7 \cdot 10^{-6},$$

$$\text{pCa} = 5,8.$$

6) Kai $V_{EDTA} = 51,0$ ml tirpale kompleksinio jono CaY^{2-} kiekis nekinta ir yra lygus 5,0 mmol. Tirpale yra 1 ml kompleksono III perteklius, todėl nesurišto į kompleksinį joną koncentracija c_Y yra

$$c_Y = \frac{1 \cdot 0,1}{101} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}.$$

Pagal (7.23) lygtį apskaičiuojame $c_{\text{Ca}^{2+}}$:

$$c_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{5,0}{(1,7 \cdot 10^{10}) \cdot (1,0 \cdot 10^{-3}) \cdot 101} = 2,9 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l},$$

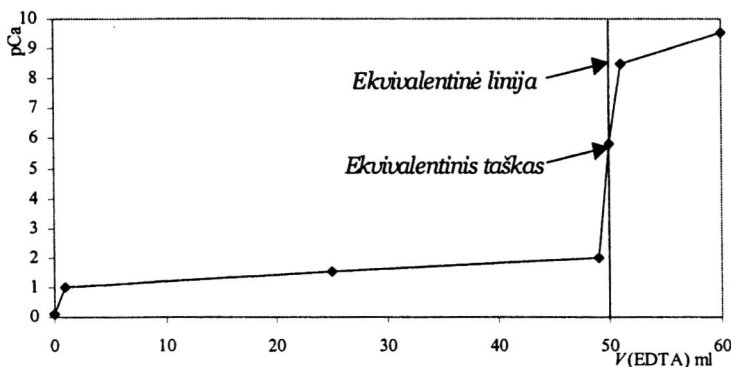
7) $V_{EDTA} = 60,0$ ml.

$$c_Y = \frac{10 \cdot 0,1}{110} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l},$$

$$c_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{5,0}{(1,7 \cdot 10^{10}) \cdot (9 \cdot 10^{-3}) \cdot 110} = 2,97 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l},$$

$$\text{pCa} = 9,53.$$

Gauti rezultatai pavaizduoti 7.6 paveiksle. Matome, kad didelis pCa verčių šuolis $\text{pCa} = f(V_{EDTA})$ kreivėje yra ekvivalentinio taško intervale, būtent pridėjus 50,0 ml kompleksono III tirpalo.



7.6 pav. 50,0 ml 0,1 mol/l Ca^{2+} titravimo 0,1 mol/l kompleksonu III kreivė, kai pH 10.

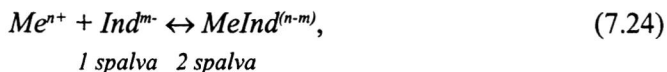
7.5.3. Kompleksonometriniai indikatoriai

Kartais kompleksonometriniam titravimui galima naudoti oksidacinius-redukcinis indikatorius. Pavyzdžiui, nustatant Fe^{3+} jonus titrantu naudojant kompleksą III, kai pH 2, ekvivalentiniame taške Fe^{3+} surišame į kompleksinį joną, todėl kinta sistemos oksidacinis-redukcinis potencialas. Indikatoriumi naudojamas variamino mėlynasis.

Daugeliu atvejų kompleksonometriniam titravimui naudojami *metaloindikatoriai*, kurie su titruojamais metalų jonais sudaro spalvotus kompleksinius jonus. Metalindikatoriai skirstomi į dvi grupes.

- Pirmajai grupei priklauso bespalviai indikatoriai, kurie su metalų jonais sudaro neintensyvios spalvos kompleksinius jonus. Tokiems indikatoriams priskiriami: *tiocianato jonai*, sudarantys su Fe^{3+} jonais raudonus kompleksinius jonus, su Co^{2+} – mėlynus kompleksinius jonus; *salicilo (2-hidroksibenzenkarboksirūgštis)* ir *sulfosalicilo (2-hidroksi-5-sulfobenzenkarboksirūgštis) rūgštys* su Fe^{3+} jonais, sudarančios raudonus kompleksinius jonus.

- Antrajai grupei priskiriami organiniai dažikliai, savo molekulėse turintys *chromoforines grupes*, todėl jie dar vadinami *metalochrominiais indikatoriais*. Metalochrominiai indikatoriai su metalų jonais sudaro junginius, kurių spalva yra intensyvi, todėl titravimui galima naudoti labai mažas (10^{-5} – 10^{-6} mol/l) indikatorių koncentracijas. Metalų jonai Me^{n+} sudaro su indikatoriais Ind^{m-} mažiau patvarius kompleksinius jonus negu su kompleksonu III, todėl ekvivalentiniame taške kompleksinis jonas, sudarytas iš metalochrominio indikatoriaus ir metalo jonų, suyra ir keičiasi titruojamojo tirpalo spalva:

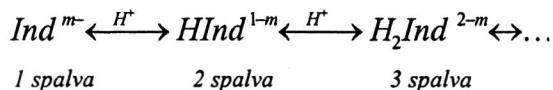


$$K = \frac{C_{\text{MeInd}^{n-m}}}{C_{\text{Me}^{n+}} \cdot C_{\text{Ind}^{m-}}}. \quad (7.25)$$

Matome, kad abi indikatoriaus formos yra skirtingų spalvų. Spalvos pasikeitimo metu indikatoriaus abiejų formų koncentracijos yra apytiksliai lygios $c_{MeInd^{n-m}} = c_{Ind^{m-}}$. Todėl, kai $pMe = \lg K$, pusiausvyros konstantos lygtis įgaus tokią formą:

$$K = \frac{1}{c_{Me^{n+}}}.$$

Daugelis metalochrominių indikatorių, priklausomai nuo tirpalo terpės pH, veikia panašiai kaip rūgštiniai-baziniai indikatoriai, turintys įvairias kompleksinių junginių formas ir spalvas:



Kompleksonometriniam titravime, nustatant metalų jonus su kompleksonu III ir naudojant įvairius metalochrominius indikatorius, būtina griežtai laikytis tam tikros tirpalo pH vertės. Kompleksonometriniam titravimui gali būti panaudoti daugiau kaip 500 metalochrominių indikatorių. Dažniausiai kompleksonometriniam titravimui naudojami metalochrominiai indikatoriai pateikiami 7.12 lentelėje.

7.12 lentelė. Metalochrominiai indikatoriai, naudojami įvairių metalų jonų nustatymui juos titruojant kompleksonu III

Eil. Nr.	Indikatorius	Spalvos pasikeitimas		Titruojamasis jonas	pH vertė
		Nekompleksuota forma	Kompleksuota forma		
1	2	3	4	5	6
1	Eriochromo juodasis T	žalia	raudona	Ba ²⁺ ; Mg ²⁺	10,5
		mėlyna	raudona	Ca ²⁺ ; Pb ²⁺	10,0
		mėlyna	raudona	Cd ²⁺	7-12
		mėlyna	raudona	In ³⁺ ; Mn ²⁺	8-10
		mėlyna	raudona	Zn ²⁺	7-10
		rožinė	violetinė	Zr ⁴⁺	<1
2	Chromazurolas S	oranžinė	violetinė	Al ³⁺ ; Sc ³⁺ ; V ⁴⁺ ;	4
				Zr ⁴⁺	4
		oranžinė	violetinė	Th ⁴⁺	2-5
		geltona	raudona	Ca ²⁺ ; Mg ²⁺	11
		geltona	raudona	Cu ²⁺	6-6,5
		oranžinė	mėlyna	Fe ³⁺	2-3
3	Rūgštus chromo tamsiai mėlynasis	mėlyna	raudonai	Ba ²⁺ ; Mg ²⁺ ;	10
			violetinė	Pb ²⁺ ; Sr ²⁺ ; Zn ²⁺	10

1	2	3	4	5	6
		mėlyna	raudonai violetinė	Ca^{2+}	12
4	Metiltimolo mėlynasis	pilka geltona geltona geltona bespalvė geltona geltona	mėlyna mėlyna mėlyna mėlyna mėlyna mėlyna mėlyna	Ba^{2+} ; Mg^{2+} Bi^{3+} ; La^{3+} ; Th^{4+} Cd^{2+} ; Fe^{2+} ; Mg^{2+} ; Pb^{2+} ; Sn^{2+} Mn^{2+} ; Zn^{2+} Cu^{2+} In^{3+} Zr^{4+}	10-11 1-3 5-6 5-6 6-7 11,5 3-4 0-2
5	4-(2-piridilazo)-rezorcinolis (PAR)	geltona geltona geltona geltona geltona geltona	raudona raudona raudona raudona raudona raudona	Bi^{3+} ; Tl^{3+} Cd^{2+} ; Zn^{2+} Hg^{2+} Mn^{2+} Ni^{2+} Th^{4+} ; Ti^{3+}	1-2 8-11 3-6 9 5 2-3
6	1-(2-piridilazo)-2-naftolas (O-PAN)	geltona geltona geltona geltona geltona	raudona raudona raudona raudona raudona	Bi^{3+} ; Cu^{2+} Cd^{2+} Co^{2+} ; Ni^{2+} UO_2^{2+} Th^{4+}	1-3 6 4-7 4,4 2-2,5
7	Pirotekcholas violetinis	purpurinė geltona geltona purpurinė geltona	mėlyna mėlyna mėlyna mėlyna mėlyna	Cd^{2+} ; Mg^{2+} ; Zn^{2+} Cu^{2+} ; In^{3+} ; Pb^{2+} Fe^{2+} Mn^{2+} ; Ni^{2+} Th^{4+}	10 10 5-6 3-6 9 2,5-3,5

Tiesioginio titravimo metodu, naudojant įvairius indikatorius (7.12 lentelė), galima nustatyti daugelio metalų jonus: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Th^{4+} , Zr^{4+} , UO_2^{2+} , Ga^{3+} , In^{3+} , La^{3+} , Ba^{2+} , Sc^{3+} , Tl^{4+} , V^{4+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^{+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} ir kitus.

Jei titruojamajame tirpale yra keleto metalų katijonai, kurių realūs metalų kompleksinių jonų su kompleksonu III patavrumo konstantų logaritmai $\lg K_{\text{MeY}}$ (7.10 lentelė) skiriasi nedaug, tai titruojami visi metalų jonai iš karto. Jei $\lg K_{\text{MeY}}$ vertės skiriasi daugiau nei 4 vienetais, metalų jonus galima nutitruoti paeiliui. Gana dažnai praktikoje naudojamas maskuojamasis tiesioginis titravimas modeliuojant tirpalo terpę. Pavyzdžiui, metalų jonus Fe^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , In^{3+} , Bi^{3+} , Zr^{3+} ir kt., kurių $\lg K_{\text{MeY}} > 20$, galima nutitruoti rūgščioje terpėje $\text{pH} \approx 2$. Šiam titravimui netrukdo Me^{2+} jonai. Analogiškai esant $\text{pH} \approx 5$ kompleksonu III galima nutitruoti metalų jonus Al^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} .

Šiam nustatymui netrukdo Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} jonai. Maskavimui galima panaudoti medžiagas, kurios su kai kuriais metalų jonais sudaro patvarius kompleksinius junginius. Pavyzdžiui, titruojant Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} ir kt. metalų jonus kompleksonu III, titravimui trukdantys kiti metalų jonai Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} gali būti surišti į patvarius vidinius kompleksinius jonus su CN^- jonais.

Jei metalo jonai su kompleksonu III kompleksinę junginį sudaro labai lėtai (pavyzdžiui, Cr^{3+} , Al^{3+} jonai), naudojamas retitravimo metodas. Į analizuojamąjį tirpalą supilamas kompleksono III tirpalo perteklius, kuris nutitruojamas etaloniniu ZnCl_2 ar magnio druskos tirpalais.

Kompleksonometrinis titravimas dažnai naudojamas vandens kietumo nustatymui, Ca^{2+} , Mg^{2+} ir kitų metalų jonų greitam ir tiksliam nustatymui įvairiose medžiagose.

7.5.4. Etaloniniai tirpalai

Pagrindinis etaloninis tirpalas naudojamas kompleksonometriniam titravimui yra kompleksonas III. Kompleksonas III ($\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) yra patvari druska, lengvai gaunama chemiškai gryna, gerai tirpstanti vandenyje. Iš šios druskos paruošti tirpalai taip pat yra ilgą laiką stabilūs. Sausoje druskoje yra iki 0,3 % drėgmės, todėl titravimui naudojami kompleksono III tirpalai gaminami sveriant druskos bandinius analizinėmis svarstyklėmis. Tačiau dažniausiai kompleksono III titras nustatomas etaloniniu cinko druskos ZnCl_2 tirpalu, gautu sveriant metalinį cinką ir jį tirpinant druskos rūgštyje. Tikslios koncentracijos etaloninis kompleksono III tirpalas gali būti gaminamas iš šios druskos fiksantio. Kompleksonometriniam titravimui naudojami 0,01-0,05 mol/l koncentracijų kompleksono III tirpalai.

7.6. Titrimetrinės analizės atlikimas

Laboratorijoje, be tikslų analizinių svarstyklių, būtina turėti tikslų matavimo indų: biurečių, graduotų pipetių, matavimo kolbų, matavimo cilindrų ir kt. Matuojant tirpalų tūrį pipetėmis, kurių talpa didesnė nei 1 ml, tikslus tūris nustatomas leidžiant tirpalui ištekėti iš pipetės kapiliaro savitaka. Naudojant dar mažesnės talpos pipetes, t.y. iki 1 ml, tikslus tirpalo tūris gaunamas išpučiant tirpalą iš pipetės.

Konvejeriniu būdu neįmanoma pagaminti laboratorijose naudojamų labai tiksliai kalibruotų indų. Atliekant labai tikslus analizinius tyrimus kartais pats analitikas turi sukalibruoti matavimo indus: pipetes, matavimo kolbas ir t.t. Būtina atlikti indų kalibravimą, jei matuojamojo tirpalo temperatūra yra tolima 20 °C temperatūrai, kurioje buvo kalibruotas matavimo indas. Ant matavimo indo, matomoje vietoje, yra nurodyta temperatūra (dažniausiai 20 °C), kurioje matuojant tirpalų tūrius bus gauta mažiausia matavimo paklaida. Teisingas tirpalo tūrio matavimas naudojant įvairius matavimo indus išreiškiamas didžiausia leidžiama paklaida arba *leidžiamu nuokrypiu*. Matavimų *atsikartojamumas* išreiškiamas netiksliais biuretės parodymais arba netiksliais, t.y.

nevisišku pipetės ar matavimo kolbos užpildymu.

Tikslių matavimo indų leidžiami nuokrypiai pateikiami 7.13 lentelėje. Mažesnius nuokrypius turintys indai yra daug brangesni už didesnius matavimo nuokrypius turinčius matavimo indus.

7.13 lentelė. Leidžiami talpos nuokrypiai matavimo induose

Talpa, ml	Maksimaliai leistina paklaida		
	Matavimo kolbos	Paprastos pipetės	Biuretės
5	-	0,01	0,01
10	-	0,02	0,02
25	0,03	0,03	0,03
50	0,05	0,05	0,05
100	0,08	0,08	0,10
500	0,15	-	-
1000	0,3	-	-

Pavyzdžiui, 50 ml biuretei leidžiama maksimali paklaida 0,05 reiškia, kad ištekančio iš biuretės tirpalo absoliuti tūrio paklaida yra 0,05 ml. Jeigu iš biuretės išleistume 30,0 ml tirpalo, tai *santykinė* maksimali leistina paklaida (%) būtų

$$\frac{0,05 \text{ ml} \cdot 100}{30,00 \text{ ml}} = 0,166\%.$$

7.6.1. Matavimo kolbos

Laboratorijose naudojamų matavimo kolbų talpa nurodyta 7.13 lentelėje. Tikslus tūris išmatuojamas tada, kai skysčio lygis (apatinis menisko kraštas) pasiekia kolbos kaklelyje esančią žymą. Ant kiekvienos matavimo kolbos nurodyta talpa ir temperatūra, kurioje ši talpa išmatuota. Kolba gerai užkemšama stikliniu ar polietileniniu kamščiu.

Matavimo kolbos naudojamos etaloninių tirpalų gamybai iš tikslių medžiagos svėrinų ar iš fiksanių. Ruošiant tirpalą analizuojamosios medžiagos svėrinys atsargiai supilamas pro piltuvėlį taip, kad nebūtų nuostolių. Supylus visą medžiagą, į kolbą (apytiksliai iki pusės) pripilama vandens. Sukant kolbą jos turinys intensyviai maišomas, kol visa medžiaga ištirpsta. Toliau vanduo pilamas naudojant plovimo kolbą. Ypač atsargiai pilami paskutiniai vandens lašai, kol pasiekama kolbos žyma. Kolba sandariai užkemšama ir tirpalas gerai sumaišomas, kad tirpalo koncentracija visame matavimo kolbos tūryje būtų vienoda. Matavimo kolbomis negalima matuoti karštų tirpalų tūrių. Jeigu tiksli svėrinio masė ar analizuojamoji medžiaga tirpsta tik šildant, tai ištirpinama nedideliame tirpiklio (vandens) tūryje temperatūrai atsparioje stiklinėje, po to, atvėsinus tirpalą, jis kiekybiškai perpilamas į matavimo kolbą ir praskiedžiamas iki žymos. Tikslios

koncentracijos tirpalai, ypač šarmai, nelaikomi matavimo kolbose ilgesnį laiką. Jie perpilami į cheminiams reagentams skirtus butelius, etiketėse nurodant pagaminto tirpalo cheminę formulę, koncentraciją ir pagaminimo datą.

7.6.2. Pipetės ir jų naudojimas

Pipetėmis imamas tam tikras skysčio bandinio tūris. Pipetės būna nuo 1 ml iki 100 ml talpos. Dažnai naudojamos paprastos (viena žyma) ir graduotos pipetės. Graduotų pipečių tikslumas yra mažesnis nei paprastųjų.

Prieš vartojant pipetę reikia rūpestingai išplauti. Plovimui gali būti naudojami įvairūs sintetiniai plovikliai, chromo mišinys, sodos tirpalai ir kt. Plovimo tirpalai visiškai pašalinami iš pipečių, po to jas kruopščiai išplaunant distiliuotu vandeniu. Vidinės sienelės vanduo turi tolygiai vilgyti taip, kad neliktų atskirų vandens lašų ant sienelių.

Vartojant pipetę reikia laikytis šių sąlygų:

- pipetės užpildymui patartina naudoti specialias kriaušes (ypač svarbu naudoti specialias pipetes toksinėms medžiagoms, rūgštims, amoniakui ir kt.),
- prieš naudojimą pipetę būtina išskalauti distiliuotu vandeniu, po to išskalauti nedideliu kiekiu tirpalo, kurio tikslų tūrį reikės išmatuoti,
- užpildant pipetę skysčio stulpelio aukštis pakeliamas ~2 cm aukščiau žymos, esančios ant pipetės kaklelio;

(kad skystis neputotų ir pipetėje nesusidarytų oro burbuliukų, prieš įsiurbiant jį giliai įmerkiama į tirpalą; viršutinis pipetės galas greitai užspaudžiamas rankos smiliumi; laikant pipetę vertikaliai, šiek tiek atidarius viršutinį jos galą, leidžiama lašais nutekėti skysčio pertekliui, kad apatinė menisko dalis nusileistų iki žymos),

- pipetės išorinė pusė turi būti taip pat švari (skysčio lašeliai nuo išorės turi būti nuvalyti švariu skudurėliu ar filtro popieriumi.),
- iki žymos pripildytos pipetės apatinis galas talpinamas į kūginę kolbą, kurioje bus titruojama, atitraukiamas spaudžiantis pipetės galą smilius ir leidžiama skysčiui laisvai ištekti iš pipetės; po to pipetės galas priliečiamas prie vidinės indo sienelės paskutiniams skysčio lašams pašalinti. *Negalima* paskutiniųjų skysčio lašų išpūsti iš pipetės.

Pipetės laikomos specialiuose joms laikyti skirtuose stovuose.

Labai tiksliais matavimams naudojamos automatinės pipetės, kuriomis galima pamatuoti nuo 5 iki 1000 μ l tūrio tirpalo. Būna fiksuoto (pavyzdžiui, 10 μ l) ir kintamo (pavyzdžiui, 5-50 μ l) tūrio automatinių pipečių. Jos yra pagamintos iš polimerinių medžiagų ir naudojamos daug kartų. Matuojant skirtingus tirpalus yra keičiami pipečių antgaliai. Jie būna dviejų tipų, t.y. 5-200 μ l ir 201-1000 μ l talpos. Matavimams pasirenkame antgalį atsižvelgiant į tai, kokį tirpalo tūrį reikia pamatuoti.

7.6.3. Biuretės ir jų naudojimas

Biuretės naudojamos titravimui. Biuretės būna įvairios talpos (7.13 lentelė). Apatinis biuretės galas skysčio dozavimui turi stiklinį ar tefloninį kranelį. Stiklinis kranelis turi būti pateptas vazelinu. Mažiems skysčio tūriams matuoti naudojamos mikrobiuretės, kurių talpa yra nuo 1 iki 5 ml, o padalos vertė – 0,01 ml.

Paruošta titravimui biuretė rūpestingai išplaunama. Ant vidinių biuretės sienelių neturi būti skysčio lašų. Lašų buvimas rodo, kad biuretė yra nešvari ir ją būtina išplauti. Biuretės (kaip ir pipetės bei kiti stikliniai indai) praplaunamos. Dirbant su biuretėmis laikomasi šių sąlygų:

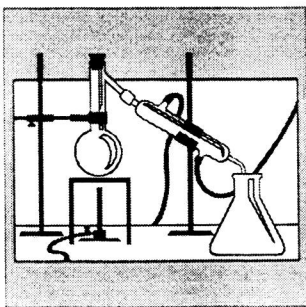
- prieš visiškai užpildant biuretę praplaunama titranto tirpalu. Po to pakartotinai pripilama titranto šiek tiek aukščiau nulinės žymos biuretėje,
- užpildžius biuretę, būtina įsitikinti, ar joje, ypač kranelio kapiliare, nėra oro burbuliukų (kad pašalintume orą, reikia kelis kartus staigiai atsukti kranelį ir staigiai išleisti iš biuretės šiek tiek skysčio (titranto). Jei biuretė yra be kranelio, oras pašalinamas taip: guminė ar silikoninė žarnelė su stikliniu kapiliaru atlenkiama į viršų ir atidaromas spaustukas. Skystis išteka pro į viršų atlenktą žarnelę ir iš jos bei iš kapiliaro ištumia oro burbuliukus. Pašalinus orą, biuretė vėl pripildoma titranto, po to, atidarius kranelį ar spaustuką, tirpalo lygis sutapatinamas su nuline biuretės žyma),
- nustatant tiksliai nulinę atžymą bei kitus atskaitos taškus titruojant stebėtojo akis turi būti statmena titranto lygiui (t.y. meniskui) biuretėje (nevykdant šio reikalavimo gaunamos didžiulės atskaitos paklaidos),
- titruojant patartina po kūgine kolba su analizuojamuoju tirpalu padėti balto popieriaus lapą, be to, biuretės kapiliaras turi būti įleistas į kolbą taip, kad titruojant analizuojamąjį tirpalą kolbą galima būtų sukti viena ranka apie savo ašį, o kita ranka reguliuoti išleidžiamą titranto kiekį kraneliu ar spaustuku. Iš pradžių titrantas leidžiamas greitai čiurkšlėmis. Artėjant ekvivalentiniam taškui indikatoriaus spalva pradeda kisti, todėl titrantas lašinamas į kolbą pavieniais lašais. Analizės paklaidai sumažinti atliekami 2 ar 3 titravimai.

Baigus darbą, biuretės išplaunamos distiliuotu vandeniu ir laikomos užkimštos kamšteliu ar apverstos stovė.

Pastaba. Visais matavimo indais galima matuoti kambario temperatūros tirpalų tūrius.

CHEMINĒS ANALIZĒS PRAKTIKA

1. Operācijas ķīmīnēje analizēje	131
2. Kokybinē analizē	136
3. Kiekybinē analizē	187
Priedai	197
Naudotos literatūros sarašas	207



1

OPERACIJOS CHEMINĖJE ANALIZĖJE

1.1. Bandinio paruošimas analizei

Cheminės analizės tikslumas priklauso nuo analizuojamosios medžiagos paruošimo ir vidutinio mėginio paėmimo analizei. Jei tiriamoji medžiaga yra homogeninė (pavyzdžiui, tirpalas) tai analizei galima paimti bet kokią jos kiekį. Jei analizuojama nevienalytė heterogeninė medžiaga (pavyzdžiui, rūda, anglis ir t.t.), būtina, kad tokios medžiagos ėminio kiekis būtų pakankamai didelis. Taip parinktos medžiagos ėminys smulkinamas, maišomas ir pilamas ant popieriaus į krūvelę. Po to medžiaga lygiais kiekiais padalinama į 4 sektorius. Du priešingi sektoriai atmetami, o kiti du sektoriai medžiagos vėl sumaišomi, toliau smulkinami ir pagaliau vėl dalinami į 4 sektorius ant popieriaus. Ši operacija kartojama keletą kartų, ir kiekviena kartą gaunamas vis mažesnis bandinys.

Priklausomai nuo analizuojamosios medžiagos kietumo mėginys smulkinamas porcelianiniame, agatiniame ar plieniniame grūstuve. Kartais didesni medžiagų kiekiai (pavyzdžiui, įvairios uolienos ir kt.) smulkinami specialiuose diskiniuose ar rutuliniuose malūnuose. Dažnai susmulkinta medžiaga prieš ją sveriant sijoama per specialius sietus.

1.2. Kietųjų medžiagų dalelių dydžio parinkimas analizei

Kietųjų medžiagų vidutinio bandinio parinkimas dėl jų nevienalytiškumo gana sudėtingas. Labai svarbu parinkti tokį kiekį N kietų dalelių, kad gautasis bandinys išreikštų tikslią medžiagos sudėtį. Per dideli medžiagos pavyzdžiai apsunkina analizės eigą ir pailgina jos trukmę.

Panagrinėkime medžiagos, sudarytos iš 2 komponentų A ir B analizę. Sakykime, kad bandinyje yra komponento A p kiekis, atitinkamai komponento B kiekis bus $1 - p$. Jei bandinyje yra N dalelių mišinio A ir B , tai labiausiai tikėtinas komponento A dalelių skaičius bus $p \cdot N$, o komponento B dalelių skaičius lygus $(1 - p) \cdot N$. Pagal Bernulio lygtį *absoliuti* standartinio nuokrypio σ vertė lygi

$$\sigma = \sqrt{pN(1-p)}. \quad (1.1)$$

Santykinis standartinis nuokrypis σ_A komponento A dalelių skaičiaus bandinyje yra:

$$\sigma_A = \frac{\sigma}{pN} \cdot \sqrt{\frac{(1-p)}{pN}}. \quad (1.2)$$

Analogiškai išreiškiamas santykinis standartinis komponento B dalelių skaičiaus nuokrypis bandinyje:

$$\sigma_B = \frac{\sigma}{(1-p)N} \cdot \sqrt{\frac{p}{(1-p)N}} \quad (1.3)$$

Jei komponentas A turi nustatomąjį elementą, o komponentas B jo neturi, tai skaičiuojant lemiamą reikšmę turi santykinio standartinio nuokrypio σ_A vertė. N priklausomybė nuo kitų kintamųjų dydžių išreiškiama lygtimi:

$$NN = \frac{1-p}{p\sigma_A^2}. \quad (1.4)$$

Jei žinoma, kad prieš tai naudotuose bandiniuose yra 40 % A medžiagos ($p = 0,4$), 60% B medžiagos dalelių ($1-p = 0,6$), o $\sigma_A = 0,01$ (1 %), tai medžiagos dalelių skaičius N (būtinai, kad bandinys atitiktų vidutinę analizuojamosios medžiagos sudėtį) lygus:

$$N = \frac{0,6}{0,4 \cdot 0,01^2} = 1,5 \cdot 10^4. \quad (1.5)$$

Niekas neskaičiuoja dalelių skaičiaus, o jas paprasčiausiai pasveria. Jei sijojant nustatyta, kad dalelių diametras 0,02 cm, vidutinis rutulio formos dalelės tūris lygus:

$$\frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot (10^{-2})^3 = 4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3.$$

Pavyzdžiui, analizuojamosios medžiagos tankis $\rho = 5 \text{ g/cm}^3$, vidutinės dalelės masė lygi $m = 5,0 \cdot 4 \cdot 10^{-6} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ g}$. Vadinasi, vidutinio bandinio, paimto analizei, masė bus:

$$1,5 \cdot 10^4 \cdot 2 \cdot 10^{-6} = 0,3 \text{ g}.$$

$$I = 0,5 (0,005 \times 2^2 + 2 \times 0,005 \times 1^2) = 0,0015 \text{ mol/l}.$$

1.3. Bandinio paėmimas

Kietosios birios medžiagos sveriamos stikliniuose svėrimo indeliuose su šlifuotais dangteliais - biuksuose. Jei analizuojamoji medžiaga buvo džiovinama drėgmei pašalinti, ją reikia atvėsinti ir laikyti eksikatoriuje. Įvairios medžiagos gali būti džiovinamos biuksuose nuėmus dangtelį. Sveriant mėginį nerekomenduojama liesti biukso rankomis, nes pirštų drėgmė gali pakeisti tuščio ar su bandiniu biukso masę. Biukso pernešimui

daroma popierinė kilpelė ar naudojamos guminės pirštinės.

Iš pradžių biuksas su analizuojamąja medžiaga pasveriami analizinėmis svarstyklėmis. Po to iš biukso švaria mentele ar tam skirtu porcelianiniu šaukšteliu paimamas medžiagos kiekis, apytiksliai lygus svėrinio masei, kuri reikalinga analizei. Svėrinys atsargiai supilamas į matavimo kolbą ar cheminę stiklinę, kurioje jis bus tirpinamas. Biuksas su likusia medžiaga vėl sveriamas 0,0001g tikslumu ir iš skirtumo apskaičiuojamas tikslus svėrinio, paimto analizei, kiekis.

Kartais birios medžiagos sveriamos ant specialiai tam paruoštų vienkartinį popierinių indelių.

Skyščiai gali būti sveriami nedideliuose biuksuose su šlifuotiems dangteliais.

1.4. Mėginio ištirpinimas

Tiksliai pasverta medžiaga tirpinama švarioje stiklinėje ir ant jos užrašoma, kas įpilta. Jei mėginys tirpsta vandenyje, tai jo tirpinimui įpilama apie 100-150 ml vandens. Tirpinant rūgštyse ar šarmuose tirpias medžiagas, stiklinę būtina uždengti laikrodžio stiklu. Ištirpinus mėginį, nusėdę ant laikrodžio stiklo pūslai nuplaunami distiliuotu vandeniu į tą pačią stiklinę. Siekiant pagreitinti mėginio tirpimą, stiklinės šildomos vandens ar smėlio voniose bei ant uždarytų elektrinių krosnelių. Vengiama, kad stiklinėje su bandiniu dujos skirtųsi audringai bei virtų tirpalas.

Mėginiui visiškai ištirpus, gautas tirpalas praskiedžiamas apytiksliai iki 150 ml tūrio distiliuotu vandeniu arba kiekybiškai pernešamas į atitinkamos talpos matavimo kolbą ir praskiedžiamas iki žymos.

Įvairių medžiagų tirpumas skirtinguose tirpikliuose aprašytas 6 skyriuje.

1.5. Bandinio lydymas

Netirpios medžiagos (priklausomai nuo jų sudėties) suardomos keliais būdais:

- virinant koncentruotame sodos tirpale,
- šildant koncentruotos sieros rūgšties tirpale,
- šildant vandenilio fluorida tirpale,
- lydant su natrio ir kalio karbonatų mišiniu,
- lydant su natrio, kalio karbonatų ir sieros mišiniu,
- lydant su kalio rūgščiuoju sulfatu,
- kaitinant su kalcio karbonato ir amonio chlorido mišiniu,
- lydant su natrio peroksidu.

Medžiagos suardymo būdas parenkamas apytikriai žinant analizuojamosios medžiagos sudėtį.

1.5.1. Lydymas su natrio ir kalio karbonatų mišiniu

Lydant su šiuo mišiniu suardomi sulfatai, silikatai, sulfidai, sidabro junginiai, chromatai ir t.t.

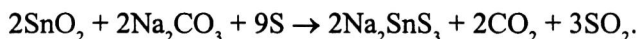
Gera susmulkinta netirpi medžiaga platininiame ar porcelianiniame tiglyje sumaišoma su 5-6 kartus didesniu bevandenio Na_2CO_3 ir K_2CO_3 mišinio kiekiu ir lydoma 15-30 min., kol lydinys tampa skaidrus. Dar į šiltą lydalą įpilame nedidelį kiekį vandens ir šildome, kol masė suskystėja. Tiglio turinys perpilamas į cheminę stiklinę. Jei mėginyje nebuvo sidabro druskų bei bario, stroncio ir švino sulfatų, suskystėjusi masė ištirpinama druskos rūgštyje, sausai išgarinama, o likusios nuosėdos ištirpinamos koncentruotoje druskos rūgštyje. Netirpi silicio rūgštis atskiriama filtruojant ar centrifuguojant ir vėliau analizuojama.

Jei mėginyje yra bario, stroncio ar švino sulfatų, tai tiglyje suskystėjusi masė nufiltruojama ir gerai praplaunama vandeniu. Taip pašalinami susidarę netirpūs vandenyje bario ir kiti karbonatai ir atskiriami nuo sulfatų jonų. Praplautos nuosėdos ištirpinamos druskos rūgštyje ir analizuojamos. Filtratas parūgštinamas druskos rūgštimi, sausai išgarinamas, o liekanos ištirpinamos druskos rūgštyje. Netirpi silicio rūgštis atskiriama ir analizuojama.

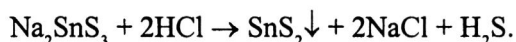
Jei mėginyje buvo sidabro junginių, tai nuosėdų tirpinimui naudojama ne druskos, o azoto rūgštis.

1.5.2. Lydymas su natrio, kalio karbonatų ir sieros mišiniu

Lydant mėginį su šiuo mišiniu suardomi netirpūs alavo ir stibio oksidai. Netirpi medžiaga porcelianiniame tiglyje sumaišoma su viena dalimi sieros bei trimis dalimis karbonatų mišinio. Kaitinama apie 30 min., kad sierra nesublimuotų. Ataušinta masė ekstrahuojama karštu vandeniu ir nufiltruojama. Į filtratą patenka tirpios alavo ir stibio tiodruskos:



Paveikus filtratą druskos rūgštimi, nusėda netirpūs sulfidai:



Sulfidai filtruojami ir analizuojami.

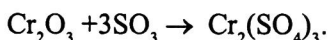
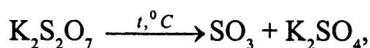
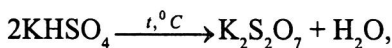
1.5.3. Lydymas su natrio peroksidu

Lydant šiuo būdu suyra aliuminio, chromo, alavo oksidai, sulfidai, o anglis, boras, sierra ir silicis virsta tirpiaisiais junginiais. Į platininį ar nikelinį tiglį pridedama ~10 kartų daugiau peroksido negu analizuojamosios medžiagos ir atsargiai sulydoma. Po to dedama pati analizuojamoji medžiaga ir 3-15 min. lydoma, kol masė tampa skaidri. Ataušęs

tiglis su lydalų dedamas į porcelianinę lėkštelę ir užpilamas vandeniu, siekiant ištirpinti lydalą. Visiškai praplautas tiglis išimamas iš porcelianinės lėkštelės, o lėkštelės turinys pradžioje atsargiai neutralizuojamas druskos rūgštimi, po to pridedama ~5 ml koncentruotos druskos rūgšties ir nufiltruojama, o filtratas analizuojamas.

1.5.4. Lydymas su kalio rūgščiuoju sulfatu

Lydant su kalio rūgščiuoju sulfatu KHSO_4 suardomi geležies, chromo, aliuminio oksidai, fluoridai, cianidai. Siekiant pašalinti vandenį 2-3 g KHSO_4 atsargiai lydomi porcelianiniame tiglyje. Po to po truputį sudedama analizuojamoji netirpi medžiaga ir uždengtas tiglis kaitinamas ~20 min. iki raudonumo. Vyksta šios reakcijos:



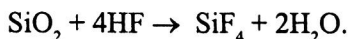
Ataušinus tigrį, sualydyta masė iškrapštoma iš jo, sutrinama grūstuvėje, užpilama vandeniu ir laukiama ~1 valandą. Neištirpusios nuosėdos dekantuojamos ir virinamos koncentruotoje druskos rūgštyje. Vandeninis ir druskos rūgšties tirpalai sumaišomi ir analizuojami.

1.5.5. Kaitinimas su kalcio karbonato ir amonio chlorido mišiniu

Metodas naudojamas silikatų suardymui, ieškant juose šarminių metalų. Netirpi medžiaga platininiame ar nikelininiame tiglyje sumaišoma su 1 dalimi sauso amonio chlorido NH_4Cl ir 6 dalimis CaCO_3 . Iš pradžių mišinys kaitinamas atsargiai. Kai nebesiskiria amonio chlorido dūmai, pakaitinama stipriau. Sukepusi, bet neišsilydžiusi masė ekstrahuojama vandeniu, o neištirpusi medžiagos dalis nufiltruojama. Filtravimui naudojant $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ atskiriamas nikelis ir $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ – kalcis. Po to analizuojami šarminiai metalai.

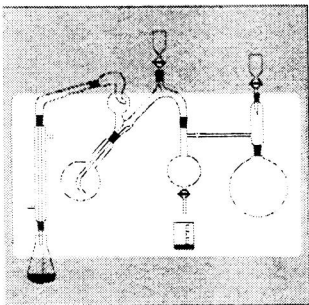
1.5.6. Šildymas su vandenilio fluoridu

Šildant su vandenilio fluoridu HF suardomi silikatai SiO_2 . Netirpi analizuojamoji medžiaga įdedama į platininį tigrį, įpilama ~1 ml HF, įlašinami keli lašai koncentruotos H_2SO_4 ir traukos spintoje išgarinama sausai. Po to vėl įlašinami keli lašai HF ir išgarinama sausai. Silicis pasišalina kaip silicio fluoridas:



Sausos liekanos ištirpinamos druskos rūgštyje ir analizuojamos.

Medžiagų ardymas virinant koncentruotame sodos tirpale bei šildant rūgščių tirpaluose aprašytas 6.2 ir 6.5 skyriuose.



2

KOKYBINĖ ANALIZĖ

2.1. Katijonų analizė

2.1.1. Katijonų grupavimas rūgščių–šarmų metodu

Rūgščių–šarmų analizės metodas pranašesnis už sulfidinį tuo, kad nuodingas vandenilio sulfidas pakeičiamas pigiais ir lengvai gaunamais reagentais – rūgštimis ir šarmais. Taikant šį metodą katijonai grupuojami pagal jų reakcijų pobūdį su rūgštimis ir šarmais. Tokiu būdu katijonai sugrupuojami į 6 analizines grupes, kurios pateikiamos 2.1 lentelėje.

Tiriamosios medžiagos tirpale esantys katijonai atpažįstami naudojant sisteminę analizę. Tuo tikslu tirpalas paeiliui veikiamas keletu grupinių reagentų, surišant dalį katijonų į mažai tirpius junginius, kuriuos galima atskirti nuo likusių tirpale katijonų. Tuo būdu visi tiriamojoje medžiagoje esantys katijonai, panaudojant grupinius reagentus, sugrupuojami į mažesnes analizines grupes (kaip nurodyta 2.1 lentelėje).

Reikia pabrėžti, kad katijonus nuosekliai suskirstyti į analizines grupes galima tik griežtai laikantis nurodytos darbo eigos. Nesilaikant nuoseklumo arba nepalaikant reikalingos tirpalo terpės pH, kurioje atliekamos atitinkamos reakcijos, gaunami klaidingi rezultatai. Vietoje laukiamų jonų gali nusėsti ir tie, kurie turėtų likti tirpale.

Atliekant sisteminę analizę rūgščių–šarmų metodu, pirmiausiai druskos rūgštimi atskiriami mažai tirpūs chloridai, kurie sudaro druskas su antrosios analizinės grupės katijonais. Toliau III analizinės grupės katijonai iš tiriamo tirpalo sieros rūgštimi atskiriami mažai tirpių sulfatų pavidalu. Po to atskyrus likusio tirpalo dalį, joje ieškomi I analizinės grupės katijonai, prieš tai tą tirpalo dalį paveikus Na_2CO_3 tirpalu, siekiant atskirti IV, V ir VI grupės katijonus. Pridėjus į likusį tirpalą (iš jo atskirti II ir III grupės katijonai HCl ir H_2SO_4 rūgštimis) natrio šarmo tirpalo perteklių, V ir VI analizinių grupių katijonai hidroksidų pavidalu iškrenta į nuosėdas, o tirpale lieka IV ir I grupių katijonai. Veikiant šias nuosėdas amonio hidroksido pertekliumi V analizinės grupės katijonai liks nuosėdose, o VI grupės katijonai pereis į tirpalą kompleksinių jonų pavidalu. Kalio ir natrio jonus galima identifikuoti pačioje analizės pradžioje liepsnos nudažymo reakcijomis.

2.1 lentelė. Rūgštinis–šarminis katijonų grupavimo metodas

Analizinė grupė	Katijonai	Grupės apibūdinimas	Grupinis reagentas	Su grupiniu reagentu susidaro:
I	K^+, Na^+, NH_4^+	Vandenyje tirpūs chloridai, sulfatai, hidroksidai ir kiti	–	–
II	Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}	Vandenyje ir praskiestose rūgštyse netirpūs chloridai	Praskiesta HCl	$AgCl, PbCl_2, Hg_2Cl_2$
III	$Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}$	Vandenyje, rūgštyse ir šarmuose netirpūs sulfatai	Praskiesta H_2SO_4	$CaSO_4, BaSO_4, SrSO_4$
IV	$Zn^{2+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, As^{3+}, As^{5+}$	Šarmuose tirpūs hidroksidai	NaOH perteklius	$[Zn(OH)_4]^{2-}, [Sn(OH)_4]^{2-}, [Sn(OH)_6]^{2-}, [Al(OH)_4(H_2O)_2]^{-}, [Cr(OH)_4(H_2O)_2]^{-}, AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}$
V	$Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Bi^{3+}$	Šarmuose netirpūs hidroksidai	NaOH	$Fe(OH)_2, Fe(OH)_3, Mn(OH)_2, Mg(OH)_2$ – jei nusodinimo tirpale nėra amonio druskų, $Bi(OH)_3$
VI	$Cu^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, (Mg^{2+})$	Amoniake tirpūs hidroksidai	NH_4OH perteklius	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}, [Hg(NH_3)_4]^{2+}, [Cd(NH_3)_4]^{2+}, [Co(NH_3)_4]^{2+}, [Ni(NH_3)_4]^{2+}, Mg^{2+}$ (jeigu tirpale yra amonio druskų)

2.1.1.1. Pirmoji analizinė grupė Na^+, K^+, NH_4^+

I grupės katijonų hidroksidai bei druskos (chloridai, sulfatai, karbonatai ir kt.) yra tirpūs vandenyje. Grupinio reagento, kuris nusodintų visus I grupės katijonus, nėra. Daugelis junginių, kurių sudėtyje yra I grupės katijonai, yra balti, jų druskų tirpalai bespalviai. Šių jonų druskos spalvotos tik tos, kurioms spalvą suteikia anijonai.

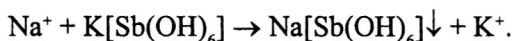
Kitų grupių katijonai trukdo rasti I grupės katijonus, todėl jie ieškomi sisteminės analizės metu tik atskyrus kitų grupių katijonus. Svarbią reikšmę turi I grupės katijonų karbonatų ir hidroksidų tirpumas vandenyje. Pagal šią savybę I katijonų grupę galima atskirti nuo kitų.

2.1.1.1.1. Na^+ jonų atpažinimo reakcijos

1. *Liepsnos nudažymo bandymas.* Natrio druskos nudažo bespalvę dujų liepsną ryškia ilgai nepranykstančia geltona spalva. Reakcija labai jautri, ribinis praskiedimas $c_{\infty}=1:10^{10}$.

Bandymo atlikimas. Liepsnos nudažymo bandymas atliekamas kaitinant bespalvėje liepsnoje tiriamąją medžiagą, paimtą platinine arba chromo-nikelio viela. Prieš atliekant reakciją viela panardinama į koncentruotą HCl ir kaitinama, kol liepsna bus bespalvė. Jei liepsna spalvota, viela pakartotinai merkiama į druskos rūgštį ir vėl kaitinama, kol liepsna bus bespalvė. Po to vielos galas panardinamas į tiriamąjį koncentruotą tirpalą, o jeigu tiriamoji medžiaga yra sausa, pirmiausia viela sudrėkinama druskos rūgštimi ir tada drėgna viela paimama analizei sausos druskos. Vielos galas su analizuojamąja medžiaga laikomas liepsnos viršutinėje dalyje ir stebimas liepsnos spalvos pasikeitimas.

1. *Kalio heksahidroksostibiatas* iš neutralių ar mažai šarminių natrio druskų tirpalų išskiria baltas kristalines nuosėdas:



Esant šarmo pertekliui nuosėdos ištirpsta, nes susidaro tirpi Na_3SbO_4 druska ir mažėja reakcijos jautris, o esant rūgštinei tirpalo terpei gali kristi drebučių pavidalo HSbO_3 nuosėdos.

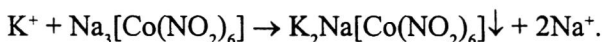
Reakcijai trukdo amonio jonai.

Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami 3 lašai neutralaus ar silpnai šarminio natrio druskos tirpalo ir 3 lašai šio reagento.

2.1.1.1.2. K^+ jonų atpažinimo reakcijos

1. *Liepsnos nudažymo bandymas.* Kalio junginiai nudažo bespalvę gamtinių dujų liepsną violetine spalva. Atliekant liepsnos nudažymo bandymą būtina tiriamąjį tirpalą labai sukcentruoti arba sausai išgarinti. Esant kartu ličio ar natrio druskoms į liepsnos spalvą reikia žiūrėti pro mėlynai žalią indigo prizmę arba dvigubą kobalto stiklo sluoksnį. Mėlynas kobalto ir indigo tirpalas sulaiko geltonus ir praleidžia violetinius spindulius. Reakcija labai jautri, ribinis praskiedimas $c_\infty = 1:10^6$.

2. *Natrio heksanitrokobaltatas* iš neutralių ar silpnai šarminių natrio druskų tirpalų išskiria baltas kristalines nuosėdas:

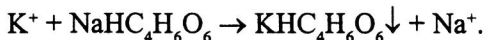


Ši reakcija vyksta neutraliuose arba silpnai etano (acto) rūgštimi parūgštintuose tirpaluose (pH 3). Ji nevyksta labai rūgščiame tirpale, nes stipriosios rūgštys ardo šį reagentą. Šarminiame tirpale išsiskiria baltos kobalto hidroksido nuosėdos.

Reakcijai trukdo amonio jonai. Jie šalinami kaitinant sausai išgarinto tirpalo liekanas.

Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami 2 lašai kalio druskos tirpalo ar tiriamojo tirpalo, 1 lašas acto rūgšties ir 2 lašai 30 % KNO_2 ir $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ druskų tirpalo.

3. Reakcija su natrio rūgščiuoju tartratu $\text{NaHC}_4\text{H}_6\text{O}_6$.



Reakcijai trukdo amonio jonai, nes jie su šiuo reagentu sudaro baltas amonio tartrato nuosėdas. Vietoj šio reagento galima naudoti 2,3-dihidroksibutano dirūgštį (vyno rūgštį), kuri sudaro su kalio jonais to paties junginio nuosėdas.

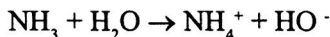
4. Išnagrinėtąją reakciją galima atlikti ir su kitu reagentu – $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$. Kai tirpale yra kalio katijonų, krenta juodi $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ kristalai.

2.1.1.1.3. NH_4^+ jonų atpažinimo reakcijos

1. *Stiprūs šarmai ardo amonio druskas* (ypač šildant), kurioms yrant skiriasi amoniakas:



Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami 3 lašai tiriamojo tirpalo ir 3-5 lašai 2 mol/l NaOH tirpalo taip, kad juo nesusiteptų mėgintuvėlio sienelės. Paskui mėgintuvėlis pridengiamas vandenyje sumirkytu raudonu lakmuso popierėliu ir atsargiai šildomas.



Jeigu lakmuso popierėlis, sudrėkintas distiliuotu vandeniu, pamėlynuoja - tirpale yra amonio jonų.

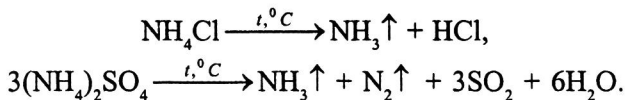
2. *Neslerio reagentas* (šarminės kompleksinės druskos kalio tetrajodomerkuriato tirpalas) išskiria amonio druskų tirpaluose rusvai rudos spalvos aminooksodigyvsidabrio jodido nuosėdas. Kai amonio jonų koncentracija yra nedidelė, tirpalas nusidažo geltona spalva:



Aukštesniųjų grupių katijonai trukdo šiai reakcijai, nes jie su šarmais sudaro spalvotus junginius (pavyzdžiui, sidabro jonas sudaro geltonas nuosėdas). Kai tiriamajame tirpale yra sunkiųjų metalų druskų, tai jos atskiriamos pridendant šarmų ir po to susidariusias netirpias bazines centrifuguojant. Centrifugate ieškoma amonio jonų atliekant Neslerio reakciją.

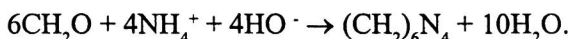
Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinamas 1 lašas tiriamojo tirpalo ir 3 lašai Neslerio reagento (imamas reagento perteklius). Stebimas nuosėdų susidarymas ir jų spalva.

3. *Amonio druskų terminis skilimas.* Amonio druskos kaitinant lengvai skyla:



Dažnai amonio druskų terminis skaidymas atliekamas siekiant visiškai pašalinti amonio druskas iš analizuojamojo tirpalo, nes jos trukdo kalio ir natrio jonų atpažinimui.

4. *Urotropino reakcija* arba amonio grupės azoto sujungimas metanaliu (formaldehidu), susidarant heksametilentetraminui $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$:



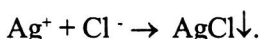
Reakcijos atlikimas. Į kelis lašus amonio druskos arba tiriamojo tirpalo įlašinkite vandeninio metanalio tirpalo. Išsiskiria balti urotropino kristalai. Reakciją patogiau atlikti ant objektinio stiklelio.

2.1.1.2. Antroji analizinė grupė Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+}

II analizinės grupės katijonai su grupiniu reagentu, praskiestu vandenilio chloridu (druskos rūgštimi), sudaro vandenyje netirpius chloridus. Tirpiausias yra švino chloridas, todėl jis nevisiškai nusodinamas vandenilio chloridu. Koncentruoto vandenilio chlorido pertekliu šių katijonų chloridai tirpsta.

2.1.1.2.1. Ag^+ jonų atpažinimo reakcijos

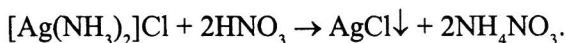
1. *Vandenilio chloridas* ir tirpūs chloridai sidabro druskų tirpaluose išskiria baltas varškės pavidalo sidabro chlorido nuosėdas:



AgCl ištirpsta amonio hidroksido, amonio karbonato, kalio cianido ir natrio tiosulfato tirpaluose, susidarant kompleksiniams junginiams:

- $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl},$
- $\text{AgCl} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)] + \text{NaCl}.$

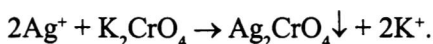
Bet rūgštys suardo amoniakinius kompleksinius junginius:



Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinamas 1 lašas tiriamojo tirpalo ir 2 lašai 2 mol/l HCl tirpalo. Jei tirpale yra sidabro jonų, išsiskiria baltos nuosėdos, kurios šviesoje pilkėja (pilkai violetinė spalva).

Norint patikrinti nuosėdų tirpumą amoniake, tirpalas centrifuguojamas, centrifugatas išpilamas, nuosėdos ištirpinamos koncentruotame amoniako tirpale. Nuosėdos ištirpsta susidarant kompleksiniam junginiui, kurį parūgštinus koncentruota HNO₃ iki rūgščios terpės, kompleksinis junginys suardomas ir vėl susidaro baltos nuosėdos.

2. *Su kalio chromatu* neutraliame arba mažai rūgščiame tirpale susidaro plytų raudonumo sidabro chromato nuosėdos:

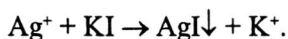


Labai rūgštinėje terpėje nuosėdos nesusidaro, o šarminėje terpėje susidaro juodos sidabro oksido Ag₂O nuosėdos.

Reakcijai trukdo Pb²⁺, Ba²⁺, Hg²⁺, Hg₂²⁺ katijonai, kurie su chromato anijonu sudaro netirpius junginius, ir kiti katijonai bei reduktoriai CrO₄²⁻, redukuojantys joną iki Cr³⁺.

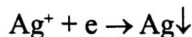
Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami 2-3 lašai tiriamojo tirpalo, kurio pH 6-8, ir 3-4 lašai K₂CrO₄ tirpalo. Jeigu tirpale yra Ag⁺ jonų, susidaro raudonos nuosėdos.

3. *Su KI* sudaro geltonas AgI nuosėdas.



AgI tirpsta jodidų, cianidų, tiosulfatų tirpaluose susidarant įvairiems kompleksiniams junginiams (tirpimo reakcijų lygtis žiūrėkite 2.2.1.2.4 skyriuje), bet netirpsta azoto rūgštyje ir koncentruotame amonio hidrokside. Reakcijai trukdo Pb²⁺ ir kai kurie kiti katijonai iš IV, V ir VI analizinių katijonų grupių.

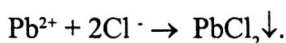
4. *Sidabro veidrodžio reakcija.* Sidabro jonai reduktoriais redukuojami iki metalinio sidabro.



Reduktoriais galima naudoti įvairias medžiagas (pavyzdžiui, kai pH 8-9 - metanalį, gliukozę, kai pH 1-2 - metalinį cinką).

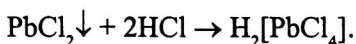
2.1.1.2.2. Pb²⁺ jonų atpažinimo reakcijos

1. 2 mol/l HCl ir chloridai mažai praskiestuose švino druskų tirpaluose išskiria baltą švino chloridą:



Švino chlorido tirpumas kambario temperatūroje yra 0,5 %, todėl švino chlorido

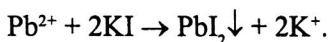
nuosėdų susidaro nedaug. Keliant temperatūrą tirpumas labai didėja. Todėl mėgintuvėlis su tiriamąja medžiaga kaitinamas karšto vandens vonioje, o ištirpusios nuosėdos tirpalui auštant kristalინasi blizgančių adatėlių pavidalu. Švino chloridas tirpsta chloridų tirpaluose, ypač koncentruotoje druskos rūgštyje:



Jeigu švino katijonai nusodinami kokiomis nors druskomis – chloridais, tai tirpalo terpė neturi būti šarminė, nes krenta baltos švino hidroksido nuosėdos $\text{Pb}(\text{OH})_2$.

Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį su 2 lašais švino druskos arba tiriamojo tirpalo įlašinamas 1 lašas 2 mol/l HCl tirpalo. Stebimas baltų švino chlorido nuosėdų susidarymas.

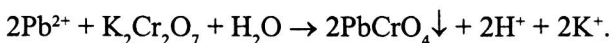
2. *Kalio jodidas* iš švino druskų tirpalų išskiria geltonas švino jodido nuosėdas:



Švino jodidas gerai tirpsta jodidų pertekliuje, verdančiame vandenyje ir verdančioje etano (acto) rūgštyje. Tirpalui auštant išsiskiria aukso spalvos blizgantys kristalai.

Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį su 2 lašais švino druskos arba tiriamojo tirpalo įpilama tiek pat kalio jodido tirpalo. Nucentrifuguojama, centrifugatas nupilamas, ant nuosėdų lašinami 4 lašai 2 mol/l CH_3COOH tirpalo ir laukiama 10-15 min. Išsiskiria aukso spalvos PbI_2 kristalai. Reakcijai trukdo sidabro katijonai.

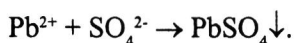
3. *Kalio dichromatas*, sudarius tirpale acetatinę buferinę sistemą, iš švino druskų tirpalų išskiria geltoną švino chromatą. Švino chromatas yra tirpus šarmuose, todėl, kai tirpalo terpė šarminė, jis nesusidaro:



Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį su dviem lašais švino druskos tirpalo arba tiriamojo tirpalo įlašinami 3 lašai natrio acetato ir 3 lašai $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ tirpalo. Susidaro geltonos PbCrO_4 nuosėdos. Tirpalas nucentrifuguojamas ir nuosėdų tirpumas išbandomas 2 mol/l acto rūgšties tirpale. Acto rūgšties tirpalas atskiriamas, nuosėdos praplaunamos distiliuotu vandeniu ir išbandomas jų tirpumas šildant 2 mol/l druskos rūgšties tirpale. Jeigu tirpsta, parašomos tirpimo reakcijų joninės lygtys.

Reakcijai trukdo Ba^{2+} , Sr^{2+} ir Ag^+ katijonai, taip pat sudarantys netirpius chromatų. Tiriant mišinį juos reikia atskirti.

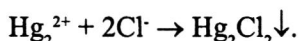
4. *Reakcija su sulfato rūgštimi arba sulfatais.* Pb^{2+} jungiantis su sulfato jonais susidaro baltos PbSO_4 nuosėdos, tirpstančios amonio acetate:



Amonio acetate susidaro $\text{CH}_3\text{COO-Pb-O-Pb-OOCCH}_3$ druska. Švino sulfato tirpumą didina amonio druskos. Reakcijai trukdo Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Hg^{2+} ir kiti jonai, sudarantys netirpius sulfatus.

2.1.1.2.3. $[\text{Hg}_2]^{2+}$ jonų atpažinimo reakcijos

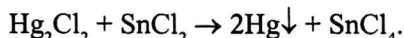
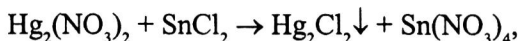
1. *Reakcija su HCl ar su chloridais.*



Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami 3 lašai gyvsidabrio (I) druskos tirpalo arba tiriamojo tirpalo ir 3 lašai 2 mol/l HCl tirpalo. Jei yra gyvsidabrio jonų, iškrenta baltos gyvsidabrio chlorido nuosėdos. Po to įlašinami keli lašai amonio hidroksido. Nuosėdos greitai tamsėja dėl išsiskiriančio metalinio gyvsidabrio.

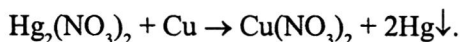
Reakcijai trukdo oksidatoriai.

2. *Alavo chloridui* reaguojant su gyvsidabrio jonais skiriasi baltas gyvsidabrio chloridas, kuris reaguojant su alavo chlorido pertekliumi redukuojamas iki laisvo gyvsidabrio:



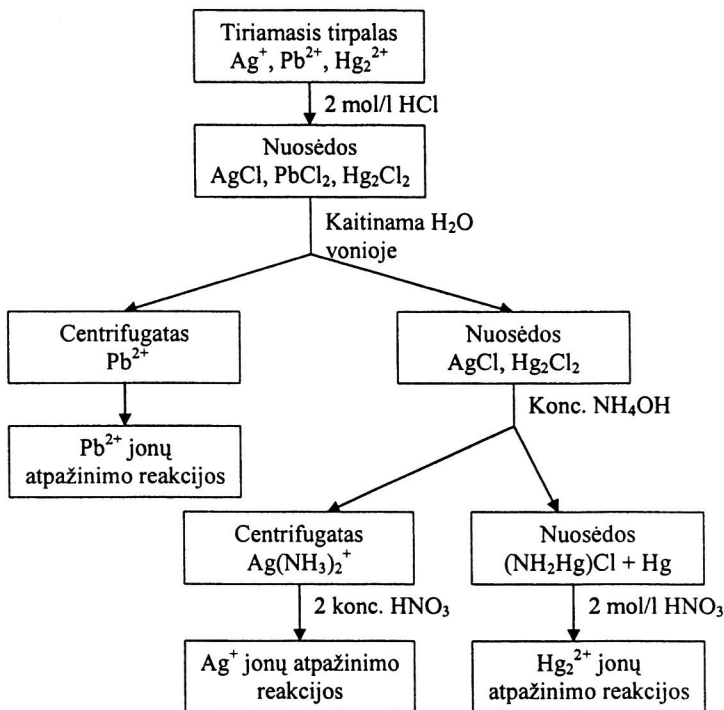
Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami gyvsidabrio druskos tirpalo arba 1-2 lašai tiriamojo tirpalo ir 2-3 lašai SnCl_2 tirpalo. Susidaro baltos Hg_2Cl_2 nuosėdos, kurios tamsėja Hg_2^{2+} jonui redukuojantis iki metalinio Hg.

3. *Metalai* (išskyrus auksą, sidabrą ir platiną) išstumia gyvsidabrį iš jo druskų:



Reakcijos atlikimas. Gyvsidabrio druskos tirpalo arba 1-2 lašai tiriamojo tirpalo užlašinami ant nitrato (azoto) rūgštimi nuvalytos vario plokštelės (arba monetos) ir paliekami pastovėti. Po 10-15 min. patrintas metalo paviršius pasidaro baltas ir blizga.

2.1.1.2.4. Antrosios katijonų grupės analizės eiga



1. *II katijonų grupės mišinio reakcija su grupiniu reagentu.* Į 20-40 tiriamojo tirpalo lašų lašinamas 2 mol/l HCl tirpalas tol, kol nustoja skirtis nuosėdos. Nuosėdose gali būti visi II grupės katijonų chloridai.

2. *Švino chlorido atskyrimas ir Pb^{2+} identifikavimas.* Visas mėgintuvėlio turinys šildomas karšto vandens vonioje. Dalis švino chlorido nuosėdų gali būti ištirpusi prieš šildymą, o likusioji dalis ištirpsta kaitinant. Mišinys centrifuguojamas, centrifugatas atskiriamas nuo nuosėdų ir jame patikrinamas švino jonų buvimas šioms jonams būdingomis reakcijomis.

3. *Sidabro chlorido atskyrimas ir Ag^+ identifikavimas.* Likusias po centrifugavimo nuosėdas tirpiname koncentruotame amonio hidrokside, pašildome vandens vonioje ir centrifuguojame.

Centrifugate ieškome sidabro katijonų. Centrifugatas parūgštinamas koncentruota HNO_3 iki rūgščios terpės. Jei kompleksiniai sidabro jonai suyra ir susidaro varškės pavidalo nuosėdos, galima teigti, kad yra sidabro jonų. Ag^+ buvimą patikriname jiems būdingomis reakcijomis.

4. *Hg_2^{2+} jonų nustatymas.* Trečiame punkte gautas nuosėdas tiriamo pagal likusiąją schemos dalį identifikuojdami vienvalentį gyvsidabrį. Šios nuosėdos tirpinamos

praskiestoje HNO_3 , kurios skirtingai nei AgCl tirpsta šioje rūgštyje. Toliau atliekamos Hg_2^{2+} jonams būdingos reakcijos.

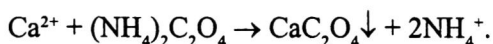
2.1.1.3. Trečioji analizinė grupė Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}

III grupės kationai su grupiniu reagentu - praskiesta sieros (sulfato) rūgštimi arba tirpių sulfatų tirpalais - sudaro netirpius sulfatus. Tirpiausias yra kalcio sulfatas CaSO_4 , jis nevisiškai nusodinamas sulfato rūgštimi. Įpylus į tirpalą etanolio, kalcio jonai praskiesta sulfato rūgštimi nusodinami visiškai, nes pakeitus tirpiklio poliškumą sumažėja kalcio sulfato tirpumas. Mažiausiai tirpus yra BaSO_4 .

Vandenyje netirpūs III grupės kationų karbonatai, fosfatai, sulfidai ir kitos druskos. Jų hidroksidai - stipriosios bazės - mažai tirpios vandenyje, o jų bazingumas didėja tokia seka: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

2.1.1.3.1. Ca^{2+} jonų atpažinimo reakcijos

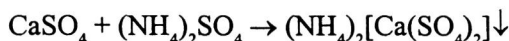
1. *Amonio oksalatas* neutraliuose ar etano (acto) rūgštimi parūgštintuose tirpaluose išskiria baltas kristalines nuosėdas, tirpstančias mineralinėse rūgštyse, bet netirpstančias etano (acto) rūgštyje:



Analogiškas nuosėdas sudaro bario, stroncio ir švino jonai su oksalato anijonais, todėl prieš atliekant šią reakciją minėtus jonus reikia atskirti. Kalcio oksalatas pasižymi didžiausiu tirpumu, palyginus su stroncio, švino ir bario oksalatais. Reakcijai trukdo oksidatoriai, veikiantys oksalo jonus.

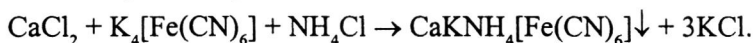
Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami 2-3 lašai kalcio druskos arba tiriamojo tirpalo ir 2 lašai amonio oksalato tirpalo, mėgintuvėlio turinys pašildomas vandens vonioje. Išsiskyrusios baltos nuosėdos centrifuguojamos. Išbandomas jų tirpumas etano (acto) ir druskos rūgštyse.

2. *Kalcio jonai su sulfato anijonais sudaro kalcio sulfatą*, kuris tirpsta sočiajame amonio sulfato tirpale. Kitų šios grupės kationų sulfatai netirpsta sočiajame amonio sulfato tirpale. Kalcio sulfatas vandenyje tirpsta geriau nei stroncio, švino ir bario sulfatai.



Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami 2-3 lašai kalcio druskos arba tiriamojo tirpalo ir 2 lašai amonio sulfato tirpalo.

3. *Reakcija su $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (II).*



Reakcijos atlikimas. Į 3-5 lašus kalcio druskos arba tiriamojo tirpalo įlašinami 2-3 lašai koncentruoto amoniako ar amonio chlorido tirpalo ir keletas lašų $K_4[Fe(CN)_6]$. Mišinį pavirinus, jeigu jame yra kalcio jonų, iškrenta baltos $CaKNH_4[Fe(CN)_6]$ nuosėdos.

Reakcijai trukdo Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} ir Ni^{2+} katijonai.

4. *Mikrokristaloskopinė reakcija.* Ant objektinio stiklelio užlašinami 1-2 lašai kalcio druskos ar tiriamojo tirpalo, 1-2 lašai praskiestos sulfato rūgšties. Susidaro adatėlių formos kristalai, būdingi tik kalcio sulfatui (gipsui) – $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Jeigu tiriamajame tirpale yra maži bario ir stroncio druskų kiekiai, ši reakcija dar patikrinama kalio natrio vyno rūgšties arba natrio vyno rūgšties druskos tirpalu – susidaro kalcio vyno rūgšties druska. Stroncis ir baris vyno rūgšties druskų nesudaro. Kai tirpale yra daug stroncio ir bario, prieš atliekant reakciją jie atskiriami.

5. *Liepsnos reakcija.* Kalcio druskos (ypač chloridai arba jų koncentruoti tirpalai) nudažo bespalvę liepsną rausvai ruda spalva.

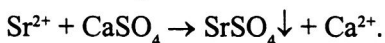
6. *Yra ir daugiau kalcio jonams būdingų reakcijų.* Kai kurios jų naudojamos dažniau.

- Reakcija su Na_2HPO_4 . Priklausomai nuo terpės, šiai rūgščiai druskai jungiantis su kalcio jonais susidaro $Ca_3(PO_4)_2$ arba $CaHPO_4$. Reakcijai trukdo labai daug katijonų iš įvairių analizinių grupių, todėl prieš reakciją jie turi būti pašalinti.

- Reakcijoje su fluorido jonais susidaro baltos kalcio fluorido nuosėdos. Reakcijai trukdo Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} jonai.

2.1.1.3.2. Sr^{2+} jonų atpažinimo reakcijos

1. *Reakcija su sulfatais.* Praskiesta sieros (sulfato) rūgštis, sotus amonio sulfato arba sotus kalcio sulfato tirpalas su Sr^{2+} jonais sudaro baltas $SrSO_4$ nuosėdas:



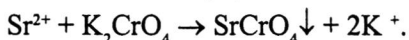
Kadangi $CaSO_4$ mažai tirpus ir jo tirpale SO_4^{2-} jonų koncentracija labai maža, iš pradžių gaunamos ne nuosėdos, o tik drumzlės. Visas stroncio sulfatas nusėda tik po kelių valandų. Bario jonai su SO_4^{2-} sudaro taip pat baltas $BaSO_4$ drumzlių pavidalo nuosėdas, kurios pasirodo iš karto. Todėl prieš atliekant šią reakciją iš tirpalo pašalinami bario jonai.

Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami 2 lašai tiriamojo tirpalo ir 8-10 lašų sočiojo $CaSO_4$ tirpalo. Mišinys pavirinamas. Jeigu tirpale yra stroncio jonų, tirpalas tampa baltai drumstas. Visas $SrSO_4$ išsiskiria tik po dviejų valandų. Galima padidinti reakcijos jautrį įpilant etanolio.

Reakcijai trukdo visi katijonai, sudarantys netirpius sulfatus. Kalcio jonai netrukdo šiai reakcijai. Reakciją atliekant su sočiuoju kalcio sulfato tirpalu, esant netgi labai

mažai stroncio jonų koncentracijai, reakcijos rezultatai yra teigiami.

2. *Kalio chromatas* neutraliuose stroncio druskų tirpaluose sudaro šviesiai geltoną stroncio chromatą, tirpstantį mineralinėse rūgštyse, amonio chlorido tirpale:



Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami keli lašai stroncio druskos tirpalo ir keli lašai kalio chromato tirpalo, pašildoma vandens vonioje ir įlašinama etanolio. Susidaro geltonas stroncio chromatas. Išbandomas nuosėdų tirpumas druskos rūgštyje ir amonio chloride. Užrašomos joninės reakcijų lygtys. Reakcijai trukdo bario ir švino jonai, sudarantys spalvotus chromatatus.

3. *Liepsnos reakcija.* Stroncio druskos arba koncentruoti jų tirpalai nudažo bespalvę liepsną karmino raudonumo spalva.

4. *Kitos stroncio jonų atpažinimo reakcijos.*

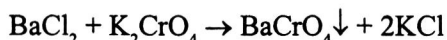
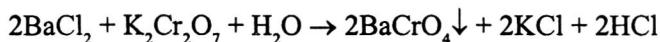
- Su sočiuoju amonio oksalatu stroncio katijonai sudaro baltą netirpų stroncio oksalatą.

- Priklausomai nuo terpės, Na_2HPO_4 druskai jungiantis su stroncio jonais susidaro $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ arba SrHPO_4 druskos. Reakcijai trukdo labai daug katijonų iš įvairių analizinių grupių, todėl prieš reakciją jie turi būti pašalinti.

- Reakcijoje su fluorido jonais susidaro baltos stroncio fluorido nuosėdos. Reakcijai trukdo Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} jonai.

2.1.1.3.3. Ba^{2+} jonų atpažinimo reakcijos

1. *Kalio dichromatas* arba *kalio chromatas* bario druskų tirpaluose sudaro geltonas bario chromato nuosėdas, tirpstančias HCl , HNO_3 , bet netirpstančias etano (acto) rūgštyje.



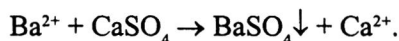
Reakcijos rezultatai patikimesni, jeigu reakcija vykdoma etano (acto) rūgšties terpėje ir yra pašalinti Sr^{2+} jonai. Stroncio chromato tirpumas yra $1,5 \cdot 10^5$ didesnis nei bario chromato tirpumas. Per didelė vandenilio jonų koncentracija trukdo bario chromato nusodinimui, todėl vietoje etano rūgšties naudojamas natrio acetatas.

Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami 2 lašai bario chlorido arba tiriamojo tirpalo, 3 lašai natrio acetato ir 2 lašai kalio dichromato tirpalo. Stebimas geltonų nuosėdų susidarymas. Jeigu nusodinama chromatu, tai natrio acetato nereikia. Nuosėdos nucentrifuguojamos ir išbandomas jų tirpumas 2 mol/l CH_3COOH ir 2 mol/l HCl tirpaluose. Jeigu tirpsta, parašomos joninės

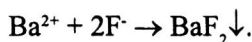
tirpimo reakcijų lygtys.

Reakcijai trukdo Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} katijonai, kurie turi būti atskirti sisteminės analizės metu.

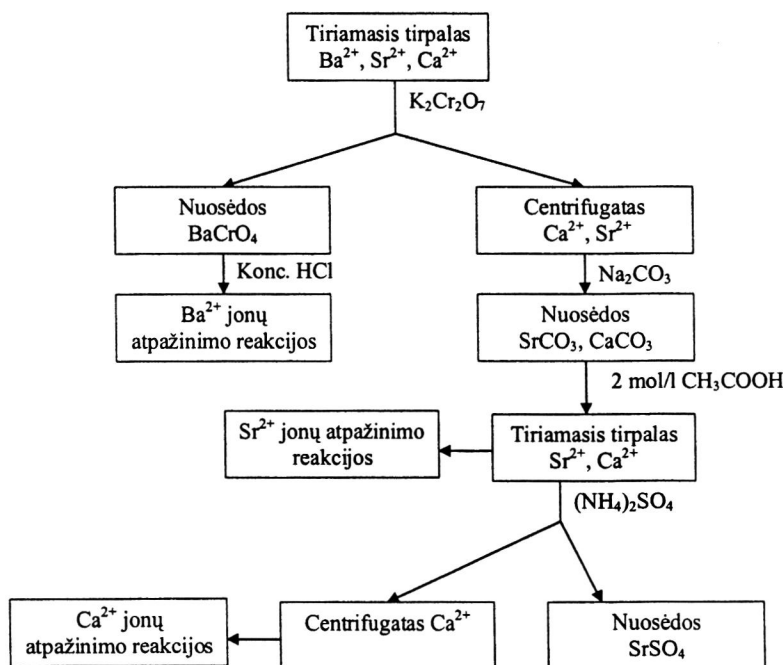
2. *Reakcija su praskiesta sieros (sulfato) rūgštimi arba sočiuoju amonio sulfato tirpalu.* Praskiestos sulfato rūgšties, sotaus amonio sulfato tirpalas Ba^{2+} jonus nusodina baltomis BaSO_4 nuosėdomis:



3. *Bario jonai su fluorido jonais* sudaro baltas BaF_2 nuosėdas, panašias į kalcio ir stroncio fluoridų nuosėdas:



2.1.1.3.4. Trečiosios katijonų grupės analizės eiga



1. *III katijonų grupės mišinio reakcija su grupiniu reagentu.* Į III grupės tiriamojo tirpalo kelis mililitrus įpilame grupinio reagento – 1 mol/l H_2SO_4 rūgšties tirpalo. Susidarę bario ir stroncio sulfatai nucentrifuguojami. Kadangi kalcio jonai yra sunkiai nusodinami, todėl jų buvimas dar patikrinamas centrifugate. Šia reakcija įsitikinama, ar yra tiriamajame mišinyje III grupės katijonų tiriant šios ir kitų analizinių grupių katijonų

mišinį.

2. *Ba²⁺ jonų atskyrimas ir nustatymas.* Į keletą lašų tiriamojo tirpalo, kuriame yra šie trys katijonai, įpilama po keletą lašų acetato ir etano (acto) rūgšties, 2-3 lašai dichromato tirpalo ir pašildoma. Jei yra bario katijonų, išsiskiria bario chromato nuosėdos. Jos nucentrifuguojamos, praplaunamos distiliuotu vandeniu ir ištirpinamos keliuose lašuose koncentruotos HCl. Su šiuo tirpalu atliekamos bario jonų atpažinimo reakcijos.

3. *Ca²⁺ ir Sr²⁺ jonų atskyrimas nuo dichromatų tirpalo.* Atskiriant bario jonus chromato nuosėdų pavidalu dažniausiai į mišinį pripilamas dichromato perteklius, kurio ryški oranžinė spalva trukdo kalcio ir stroncio jonų atpažinimui. Iš tokio tirpalo kalcio ir stroncio jonai nusodinami karbonatų pavidalu. Centrifugatas, gautas atskyrus bario chromatą, veikiamas sočiuoju natrio karbonato tirpalu, pašildomas vandens vonioje, o iškritusios SrCO₃ ir CaCO₃ nuosėdos nucentrifuguojamos, išplaunamos distiliuotu vandeniu nuo dichromatų likučių. Šios nuosėdos ištirpinamos 2 mol/l etano (acto) rūgšties tirpale ir gaunamas kalcio ir stroncio acetatinis tirpalas, kurio dalį įpilame į kitą mėgintuvėlį ir atliekame Sr²⁺ jonų atpažinimo reakcijas.

4. *Sr²⁺ ir Ca²⁺ jonų atskyrimas ir atpažinimas.* Kalcio jonai nuo stroncio jonų gali būti atskirti pagal skirtingą jų sulfatų tirpumą sočiajame amonio sulfate. Stroncio sulfatas yra netirpus sočiajame amonio sulfate, o kalcio sulfatas yra tirpus šiame tirpale.

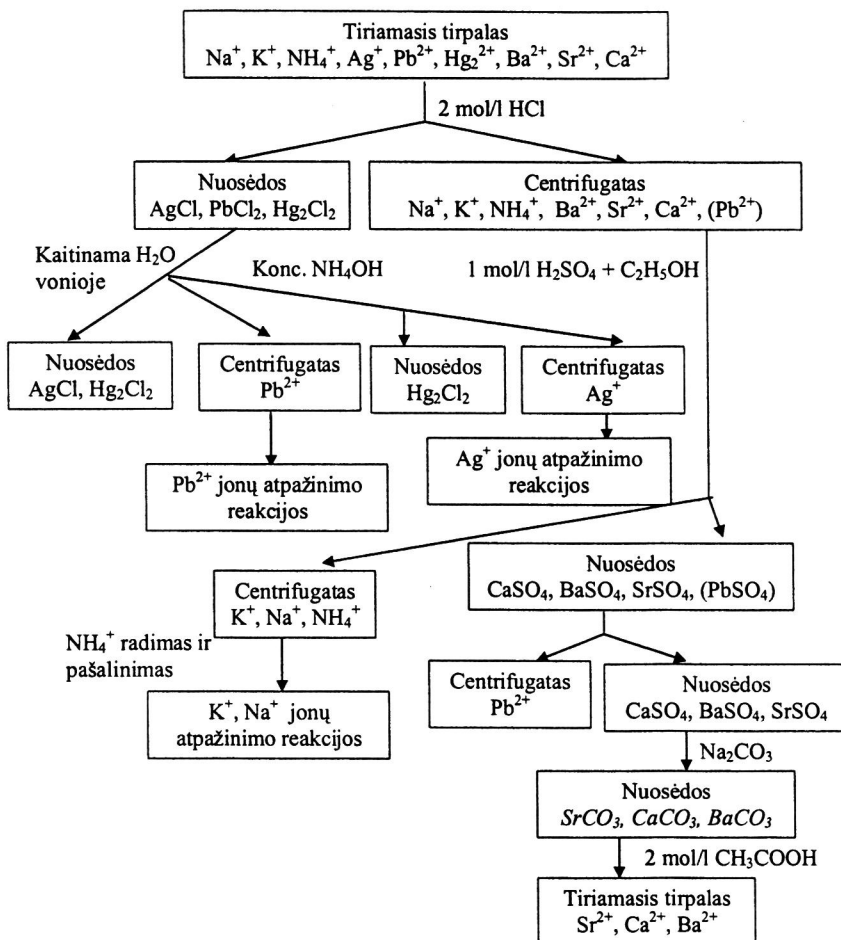
2.1.1.4. I, II, III grupių katijonų mišinio analizės eiga

1. *Atliekamos reakcijos su II ir III katijonų grupių grupiniais reagentais* siekiant įsitikinti, ar yra šių grupių katijonų mišinyje. II grupės katijonai su grupiniu reagentu (2 mol/l HCl) sudaro baltas nuosėdas. Jeigu nuosėdos su šiuo reagentu nesusidaro, vadinasi, II grupės katijonų nėra ir tolesni bandymai analizuojant šios grupės katijonus neatliekami. III grupės katijonai su grupiniu reagentu (2 mol/l H₂SO₄) sudaro baltas nuosėdas. Jeigu nuosėdos nesusidaro, tolesni bandymai analizuojant šiuos grupės katijonus neatliekami.

1.1. *Pb²⁺ jonų atskyrimas ir identifikavimas.* Nuosėdos, gautos reakcijos su grupiniu reagentu metu, dalinamos į kelias dalis. Vienoje iš nuosėdų dalių patikrinamas švino jonų buvimas. Nuosėdos šildomos vandens vonioje. Jei yra PbCl₂, jos ištirpsta. Nuosėdos praplaunamos ir centrifuguojamos. Centrifugate patikrinamas Pb²⁺ jonų buvimas jam būdingomis reakcijomis. Jei reakcijos teigiamos, nuosėdos dar kartą plaunamos karštu distiliuotu vandeniu, kol jose nelieta švino chlorido.

1.2. *Sidabro ir gyvsidabrio jonų atskyrimas ir nustatymas.* Pašalinus Pb²⁺ jonus iš nuosėdų, jos veikiamos koncentruotu amonio hidroksido tirpalu, kad ištirtų AgCl. Centrifugate Ag⁺ buvimas patikrinamas šiems jonams būdingomis reakcijomis. Jeigu nuosėdos, užpylus jas koncentruotu amonio hidroksido tirpalu, juoduoja, galima spėti, kad yra Hg₂²⁺ jonų.

2. *I ir III katijonų grupių atskyrimas.* Nustačius, kad tirpale yra II ir III grupės katijonų, II grupės katijonai atskiriami. Centrifugate patikrinamas Ag⁺ ir Hg₂²⁺ jonų



buvimas. Jei reakcijos teigiamos, centrifugatas dar kartą veikiamas nedideliu HCl kiekiu ir susidariusios nuosėdos centrifuguojamos, kad šie jonai būtų visiškai pašalinti iš tirpalo. Gautame centrifugate lieka I, III grupių ir Pb^{2+} katijonai.

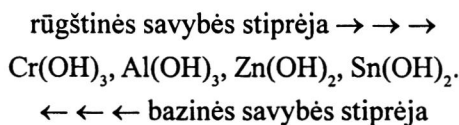
2.1. I grupės katijonų identifikavimas. Paimama dalis centrifugato, išvalyto nuo II grupės katijonų, ir veikiama III grupės grupiniu reagentu 2 mol/l H_2SO_4 . Siekiant visiškai nusodinti kalcio jonus, pilama etanolio. Gautos nuosėdos centrifuguojamos, o centrifugate lieka I grupės katijonai. Centrifugate ieškomas NH_4^+ jonas jam būdingomis reakcijomis. Jeigu šių jonų yra, jie pašalinami iš tirpalo kaitinant, ir tada ieškomi natrio ir kalio jonai jiems būdingomis reakcijomis.

2.2. III grupės ir švino katijonų atskyrimas ir identifikavimas. Likusieji centrifugate Pb^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} katijonai veikiami 2 mol/l H_2SO_4 tirpalu. Gautos šių katijonų sulfatų nuosėdos nucentrifuguojamos. Centrifugate lieka I grupės katijonai. Nuosėdos veikiamos $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ tirpalu. Švino sulfatas ištirpsta ir nucentrifuguojamas, o likusios sulfatų nuosėdos paverčiamos tirpiaisiais junginiais. III grupės katijonų sulfatai praktiškai

netirpūs vandenyje, rūgštyse ir šarmuose. Norint gauti šių katijonų tirpius junginius, sulfatai suardomi, o veikiant natrio karbonatu gaunamos karbonatų pavidalo nuosėdos, kurios lengvai ištirpinamos CH_3COOH rūgštyje ir gaunamas šių katijonų acetatų tirpalas, kuris tiriamas pagal III grupės katijonų analizės eigą. Pagal šią III grupės katijonų analizės schemą atliekant analizę centrifugato nereikia veikti Na_2CO_3 ir CH_3COOH tirpalais, o iš karto privalu atlikti būdingas Ba^{2+} , Ca^{2+} ir Sr^{2+} reakcijas.

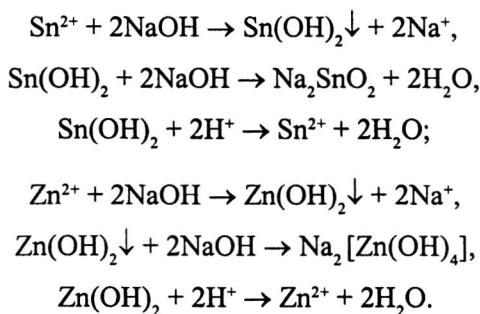
2.1.1.5. Ketvirtoji analizinė grupė Zn^{2+} , Sn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+}

IV grupės katijonai su *grupiniu reagentu natrio šarmu* sudaro tirpius reagento pertekliuje hidroksidus. Jų hidroksidai yra amfoteriniai, tačiau amfoterinės savybės pasireiškia nevienodai ir kinta:



Alavo hidroksido užrašymas rūgšties pavidalu H_2SnO_2 yra tikslesnis, nes jo rūgštinės savybės yra stipresnės už bazines.

Šių elementų hidroksidai, būdami amfoteriniais, vandenyje netirpsta, bet tirpsta rūgštyse ir šarmų pertekliuje, t.y. reaguoja su šarmais ir rūgštimis, pavyzdžiui:

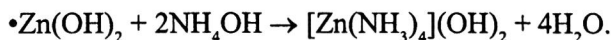
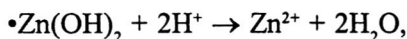
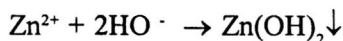


Pagal šią savybę atskiriami IV grupės katijonai nuo V ir VI grupių katijonų. Cinko ir aliuminio katijonai yra pastovaus oksidacinio laipsnio, o likusieji - kintamo. Šie katijonai gali būti ir oksidatoriai, ir reduktoriai.

Aliuminio, chromo, cinko ir alavo jonai reaguoja su amoniaku ir sudaro vandenyje netirpius hidroksidus. Cinko hidroksidas amoniako pertekliuje lengvai ištirpsta, sudarydamas kompleksinį tetramonio cinko (2+) hidroksidą $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$.

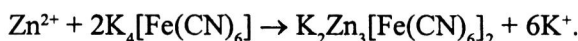
2.1.1.5.1. Zn^{2+} jonų atpažinimo reakcijos

1. Zn^{2+} jonai su šarmais ir amonio hidroksidu sudaro amorfinės cinko hidroksido nuosėdas, tirpstančias rūgštyse, šarmų pertekliuje, amonio hidroksido ir amonio druskų tirpaluose:



Reakcijos atlikimas. Į kelis mėgintuvėlius įlašinama po 5-8 lašus cinko druskos tirpalo ir 1-3 lašai 1 mol/l šarmų tirpalo; lašinti lėtai, kad susidaręs cinko hidroksidas neištirtų. Išsiskyrusių baltų $\text{Zn}(\text{OH})_2$ nuosėdų tirpumas bandomas rūgštyse, šarmuose ir amonio hidrokside atskiruose mėgintuvėliuose.

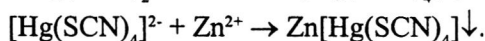
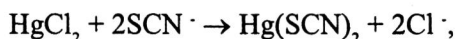
2. *Kalio heksacianoferatas (II)* iš cinko druskų tirpalų išskiria baltas nuosėdas, tirpstančias šarmuose:



Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami keli lašai cinko druskos arba tiriamojo tirpalo, silpnai parūgštinama etano (acto) rūgštimi ir įlašinami keli lašai kalio heksacianoferato. Šildoma 2-3 min. vandens vonioje. Jei yra cinko jonų, išsiskiria baltos nuosėdos.

Reakcijai trukdo Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} jonai.

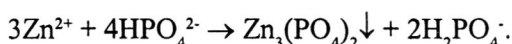
3. *Zn^{2+} jonai su gyvsidabrio (II) chloridu ir kalio tiocianatu* sudaro baltas $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ kristalines nuosėdas:



Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami keli lašai cinko druskos arba tiriamojo tirpalo, 2-3 lašai etano (acto) rūgšties, po lašą gyvsidabrio chlorido ir tiocianato. Reakcijos rezultatai yra geri netgi esant mišinyje Al^{3+} jonams.

Reakcijai trukdo Cu^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} ir kiti jonai, linkę sudaryti kompleksinius junginius.

4. *Reakcija su Na_2HPO_4 .* Cinko jonus veikiant šiuo reagentu susidaro cinko fosfatas $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$:

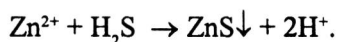


$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ tirpsta:

- koncentruotame amonio hidrokside,
- etano (acto) rūgštyje,
- NaOH, kiti šios grupės katijonų fosfatai netirpsta šio šarmo tirpale.

Parašomos tirpimo reakcijų joninės formos lygtys.

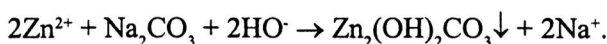
5. *Reakcija su sieros divandeniliu.* Cinko jonai, kai tirpalo pH 2-9, su sulfido jonais sudaro baltą cinko sulfidą:



Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami keli lašai cinko druskos arba tiriamojo tirpalo, 2-3 lašai amonio sulfido tirpalo. Išsiskiria baltos cinko sulfido nuosėdos, lengvai tirpstančios HCl.

Reakcijai trukdo katijonai, sudarantys panašius netirpius sulfidus, didelė amonio jonų koncentracija, nes susidaro kompleksiniai cinko junginiai, oksidatoriai, oksiduojantys sulfido joną iki elementinės sieros nuosėdų.

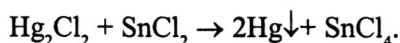
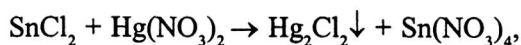
6. *Amonio ir šarminių metalų druskoms reaguojant su Zn^{2+} jonais*, išsiskiria baltos bazinio cinko karbonato nuosėdos:



Reakcijai trukdo Ni^{2+} ir Co^{2+} jonai, kurie taip pat sudaro oksikarbonatų nuosėdas.

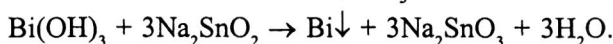
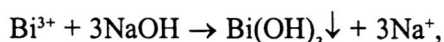
2.1.1.5.2. Sn^{2+} jonų atpažinimo reakcijos

1. *Reakcija su gyvsidabrio (II) druskomis.* Hg^{2+} jonas, reaguodamas su alavo druskos tirpalu, redukuojasi iki vienvalenčio, kuris toliau redukuojasi iki metalinio gyvsidabrio. Pirmoje reakcijos stadijoje susidariusios baltos Hg_2Cl_2 nuosėdos pilkėja:

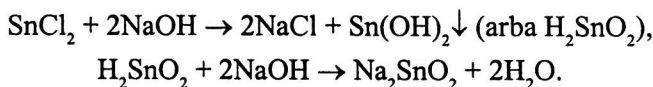


Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami 2-3 lašai alavo druskos arba tiriamojo tirpalo ir 1-2 lašai $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ tirpalo. Stebima nuosėdų spalva.

2. *Bismuto katijonas Bi^{3+} stanutis oksiduoja iki stanatų*, pats redukuojasi iki metalinio bismuto:

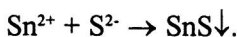


Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami 2-3 lašai alavo (II) druskos tirpalo ir maišant lašinamas 2 mol/l NaOH tirpalas, kol išsiskyrusio alavo hidroksido nuosėdos ištirpsta:



Į tokiu būdu gautą skaidrų stanito tirpalą įlašinamas lašas bismuto druskos. Iškreinta juodos metalinio bismuto nuosėdos.

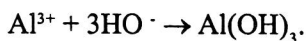
3. *Reakcija su sulfidais.* Sn^{2+} reaguojant su sulfidais susidaro raudonai rudos SnS nuosėdos:



Skirtingai nei SnS_2 , SnS netirpsta amonio sulfide.

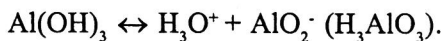
2.1.1.5.3. Al^{3+} jonų atpažinimo reakcijos

1. *Šarmai ir amoniakas* aliuminio druskų tirpaluose sudaro baltą amorfinį aliuminio hidroksidą, tirpstantį šarmų pertekliuje ir rūgštyse:

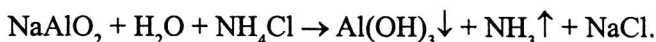


- $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$

$\text{Al}(\text{OH})_3$ molekulę galima palyginti su hidroksonio druska ir tuo paaiškinti jo rūgštines savybes:



Aliuminio hidroksido nuosėdos susidaro, kai pH 4,5, o ištirpsta, kai pH 10. Kristalinė amonio chlorido druska arba prisotintas šios druskos tirpalo perteklius iš šarminio tirpalo, turinčio aluminatų, nusodina $\text{Al}(\text{OH})_3$. Amonio jonai sumažina hidroksido jonų koncentraciją ir taip skatina aluminatą hidrolizuotis:



Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami 5 lašai aliuminio druskos tirpalo ir lašas praskiesto amonio arba natrio šarmo tirpalo. Išsiskiria baltos koloidinės aliuminio hidroksido nuosėdos. Po to į mėgintuvėlį lašinama šarmų tirpalo, kol pasirodžiusios nuosėdos visiškai ištirpsta. Į gautą tirpalą pridedama amonio chlorido sočiojo tirpalo arba jo kristaliukų. Tirpalas virinamas iki visiškai pasišalina amoniakas, stebima, kada susidaro aliuminio hidroksido nuosėdos, patikrinama pH.

2. *Alizarinas S* su $\text{Al}(\text{OH})_3$ sudaro netirpstantį etano (acto) rūgštyje kompleksinį

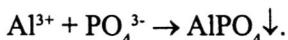
bazinį aliuminio alizaratą:



Reakcijos atlikimas. Į kelis lašus aliuminio druskos arba tiriamojo tirpalo įpilama 2 mol/l NaOH ir 1-2 lašai 0,2 % alizarino S tirpalo. Tirpalas nusidažo violetine spalva. Į jį įlašinama 2 mol/l etano (acto) rūgšties iki rūgščios terpės (pH 4,2 – 4,6). Tirpalas nusidažo raudonai arba išsiskiria raudonos nuosėdos.

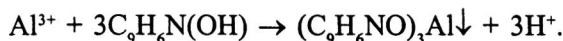
Reakcijai trukdo Fe^{3+} ir Cu^{2+} jonai, nes taip pat sudaro spalvotus junginius. Reakcijos jautris $c_{\infty} = 1:10^5$.

3. *Reakcija su Na_2HPO_4 .* Aliuminio jonus veikiant šiuo reagentu susidaro aliuminio fosfatas AlPO_4 :



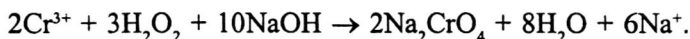
AlPO_4 tirpsta mineralinėse rūgštyse ir netirpsta etano (acto) rūgšties, amonio hidroksido tirpaluose.

4. *Reakcija su 8-chinolinoliu $\text{C}_9\text{H}_6\text{N(OH)}$.* Skirtingai nei Mg^{2+} jonai, aliuminio jonai, kai pH 5, su šiuo reagentu sudaro žaliai geltonas aliuminio chinoliato nuosėdas:



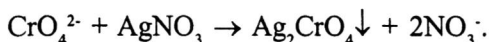
2.1.1.5.4. Cr^{3+} jonų atpažinimo reakcijos

1. H_2O_2 , bromo vanduo, chloro vanduo, kalio permanganatas ir kiti oksidatorių tirpalai šarminėje terpėje Cr^{3+} joną oksidina į CrO_4^{2-} :



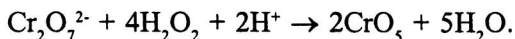
Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami keli lašai chromo druskos arba tiriamojo tirpalo ir lašinamas 6 mol/l NaOH tirpalas, kol ištirpsta pasirodę nuosėdos. Į gautą tirpalą įlašinami 4-5 lašai 3 % H_2O_2 . Tirpalas šildomas tol, kol jo žalia spalva pereis į geltoną.

Chromato buvimas patikrinamas sidabro nitratu. Ag^+ katijonams jungiantis su chromatų anijonais susidaro raudonas sidabro chromatas Ag_2CrO_4 , kuris netirpsta etano (acto) rūgštyje, bet tirpsta nitrato (azoto) rūgštyje ir amoniake:



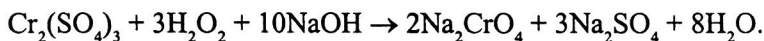
Chromatų ir dichromatų anijonų buvimą galima patikrinti ir kitais katijonais, pavyzdžiui (Ba^{2+} , Pb^{2+}), kuriems jungiantis su chromatų ar dichromatų anijonais iškrinta būdingos spalvos nuosėdos.

2. *Stiprūs oksidatoriai rūgščioje terpėje* oksidina Cr^{3+} (druskos yra tamsiai žalios spalvos) į $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (oranžinis). Vandenilio peroksidas rūgščioje terpėje su dichromato anijonu sudaro mėlynos spalvos CrO_5 , lengvai skylantį vandeniniame tirpale:

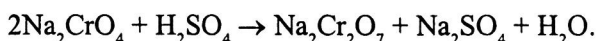


Reakcijos atlikimas.

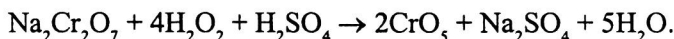
- Į mėgintuvėlį įlašinami 3 lašai chromo druskos arba tiriamojo tirpalo, NaOH perteklius ir 3 lašai H_2O_2 . Tirpalas šildomas vandens vonioje. Tirpalui pageltus, jis atšaldomas. Chromo junginiai oksidinami iki chromato anijono, todėl žalia tirpalo spalva pakinta iki geltonos:



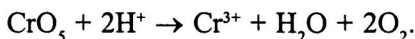
- Gautas tirpalas parūgštinamas 3 mol/l H_2SO_4 tirpalu. Chromatai patvarūs, kai $\text{pH} > 8$, dichromatai, kai $\text{pH} < 7$, todėl rūgščiame tirpale chromato anijonai pereis į dichromatų anijonų formą:



- Pridedama eterio arba amilo alkoholio ir keli lašai 6 % H_2O_2 . Mišinys gerai supurtomas. Susidaręs CrO_5 organinį eterio ar alkoholio sluoksnį nudažo mėlyna spalva ir jame yra patvarus:



Per keletą minučių susidaręs chromo peroksidas skyla į chromo katijonus, ir tirpalas tampa vėl žalias:

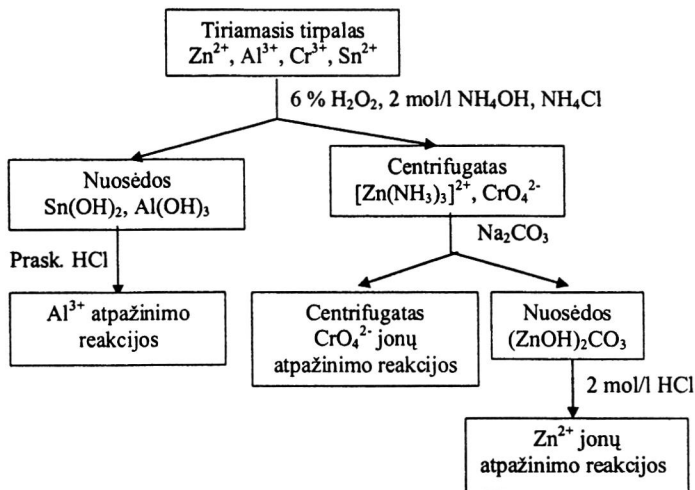


1. *Kitos Cr^{3+} jonui būdingos reakcijos.* Cr^{3+} jonas, reaguodamas su NH_3 , NaOH, Na_2CO_3 , Na_2HPO_4 , CH_3COONa , sudaro amoniakatus, chromo hidroksidą, karbonatą, fosfatą ir bazinį chromo acetatą.

Reakcijos atlikimas. Į kelis mėgintuvėlius įlašinama po kelis lašus chromo druskos arba tiriamojo tirpalo ir po kelis lašus minėtų cheminių medžiagų. Parašykite reakcijų lygtis.

2.1.1.5.5. Ketvirtosios katijonų grupės analizės eiga

1. *Sn^{2+} ir Al^{3+} atskyrimas iš bendro mišinio.* Į 20 lašų tiriamojo tirpalo įlašinama tiek pat lašų 2 mol/l NH_4OH ir NH_4Cl tirpalo, kad susidarytų buferinis tirpalas ir nesusidarytų tirpūs aluminatai, ir 8-10 lašai 6 % H_2O_2 . Mėgintuvėlis šildomas vandens vonioje ir susidariusios nuosėdos nucentrifuguojamos. Nuosėdose lieka $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ir $\text{Al}(\text{OH})_3$.



2. *Sn²⁺ ir Al³⁺ atskyrimas.* Sn(OH)₂ ir Al(OH)₃ nuosėdos ištirpinamos nedideliame kiekyje 2 mol/l HCl, o Sn²⁺ ir Al³⁺ katijonai randami pagal būdingas reakcijas.

3. *Centrifugato [Zn(NH₃)₃]²⁺ ir CrO₄²⁻ analizė.* Centrifugatas neutralizuojamas 2 mol/l HCl iki neutralios terpės, tada įlašinami keli lašai koncentruoto Na₂CO₃ tirpalo ir pašildoma. Susidariusios (ZnOH)₂CO₃ nuosėdos centrifuguojant atskiriamos nuo tirpale likusių CrO₄²⁻ jonų. Toliau chromato jonai nustatomi jiems būdingomis reakcijomis, o bazinio cinko karbonato nuosėdos ištirpinamos 2 mol/l HCl tirpale ir ieškomi jiems būdingosiomis reakcijomis.

2.1.1.6. Penktoji analizinė grupė Fe³⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Bi³⁺, Mg²⁺

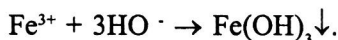
V grupės katijonai su *grupiniais reagentais amonio hidroksidu* NH₄OH ir *natrlio šarmu* NaOH sudaro hidroksidus, netirpstančius šarmuose ir amoniake, bet gerai tirpstančius rūgštyse. Magnio hidroksidas (skirtingai nei kiti šios grupės katijonų hidroksidai) tirpsta amonio druskų tirpaluose.

Amoniake nusodinama tik dalis magnio jonų, nes reakcijos metu susidariusios amonio druskos tirpina magnio hidroksidą, todėl kai kuriais atvejais, priklausomai nuo tiriamojo mišinio analizinės eigos, magnis priskiriamas VI analizinei grupei.

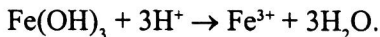
V grupės katijonų nitratai, chloridai, sulfatai gerai tirpsta vandenyje, o karbonatai, fosfatai ir rūgštūs fosfatai vandenyje netirpsta. Taip pat daugelis šių katijonų junginių yra spalvoti.

2.1.1.6.1. Fe³⁺ jonų atpažinimo reakcijos

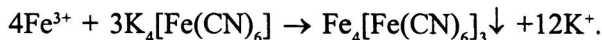
1. *Reakcijos su grupiniais reagentais.* Fe³⁺ jonai su hidroksido jonais sudaro netirpstančius šarmuose ir amoniake, bet gerai tirpstančius rūgštyse hidroksidus:



Išbandomas nuosėdų tirpumas rūgštyse:

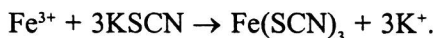


2. *Reakcija su kalio heksacianoferatu (II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (geltonoji kraujo druska).* Reaguojant Fe^{3+} katijonams su kalio heksacianoferatu (II) susidaro mėlynos spalvos Berlyno mėlio nuosėdos:



Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį lašinami 2 lašai FeCl_3 tirpalo, parūgštinama vienu lašu 2 mol/l HCl ir įlašinama $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Išsiskiria mėlynos spalvos nuosėdos.

3. *Reakcija su amonio ar kalio tiocianatu.* Fe^{3+} katijonams reaguojant su SCN^- anijonais susidaro raudonos spalvos $\text{Fe}(\text{SCN})_3$:

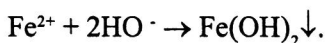


Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami keli lašai FeCl_3 arba tiriamojo tirpalo ir 1-2 lašai kalio tiocianato KSCN tirpalo. Susidaro raudonos (kraujo) spalvos geležies tiocianatas.

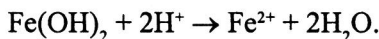
Reakcijai trukdo $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ir H_3PO_4 rūgštys, nes su Fe^{3+} katijonu sudaro kompleksinius bespalvius junginius.

2.1.1.6.2. Fe^{2+} jonų atpažinimo reakcijos

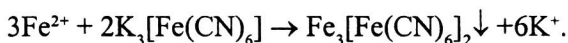
1. *Reakcijos su grupiniais reagentais.* Fe^{2+} jonai kaip ir Fe^{3+} jonai su hidroksido jonais sudaro netirpstančius šarmuose ir amoniake, bet gerai tirpstančius rūgštyse hidroksidus:



Išbandomas nuosėdų tirpumas rūgštyse:



2. *Reakcija su kalio heksacianoferatu (III) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (raudonoji kraujo druska).* Reaguojant Fe^{2+} katijonams su kalio heksacianoferatu (III) susidaro mėlynos spalvos Turnbulio mėlio nuosėdos:



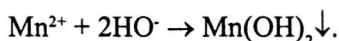
Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinama keli lašai FeSO_4 arba tiriamojo tirpalo, parūgštinama 1 lašu 2 mol/l HCl ir lašinama $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Išsiskiria mėlynos netirpios rūgštyse Turnbullio mėlio nuosėdos.

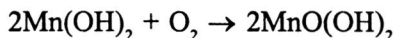
3. Fe^{2+} jonai reaguoja su Na_2CO_3 sudarydami $FeCO_3$ rudos spalvos nuosėdas, o su Na_2HPO_4 sudaro $Fe_3(PO_4)_2$ rausvai gelsvas nuosėdas.

2.1.1.6.3. Mn^{2+} jonų atpažinimo reakcijos

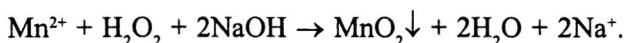
1. *Reakcijos su grupiniais reagentais.* Mn^{2+} jonai su hidroksido jonais sudaro netirpstančius šarmuose ir amoniake, bet gerai tirpstančius rūgštyse hidroksidus. Kiti šios grupės katijonai reakcijai netrukdo, bet tiriant nežinomą mišinį rekomenduojama juos pašalinti.



Susidariusios mangano hidroksido nuosėdos deguonies aplinkoje pakinta ir įgauna mangano oksihidroksido nuosėdų formą, kuri netirpsta 2 mol/l HNO_3 rūgšties tirpale.



2. *Mangano katijonai* stiprioje šarminėje terpėje, kai tirpale yra oksidatorių, sudaro mangano dioksidą MnO_2 :



3. *Švino dioksidas PbO_2* labai rūgščiame tirpale oksidina Mn^{2+} iki MnO_4^- , kuris nudažo tirpalą būdinga raudonai violetine spalva:

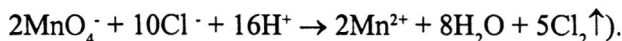


Reakcija atliekama griežtai laikantis šių sąlygų:

a) laikomasi reagentų santykio (jei PbO_2 yra per mažai, susidaro mangano rūgštis H_2MnO_3):

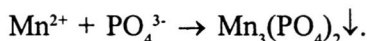


b) vengiama didelio kiekio reduktorių (dažniausiai pasitaiko Cl^- jonai:

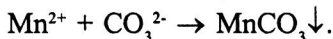


Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įdedama 0,1g PbO_2 , įlašinami 4-5 lašai koncentruotos HNO_3 ir 1-2 lašai tiriamojo tirpalo. Mišinys atsargiai virinamas maišant vandens vonioje 5 min., po to leidžiama nusistovėti. Tirpalo sluoksniis nusidažo violetine spalva.

4. *Reakcija su Na_2HPO_4 .* Kai tirpalas yra nelabai rūgštus, fosfato anijonai su Mn^{2+} katijonais sudaro $Mn_3(PO_4)_2$, tirpstantį etano (acto) rūgštyje skirtingai nei $AlPO_4$, $CrPO_4$, $FePO_4$, kurie netirpsta:

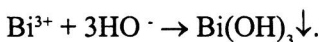


5. *Reakcija su kalio, amonio ar natrio karbonatu.* Mn^{2+} katijonams reaguojant su CO_3^{2-} anijonais susidaro baltai melsvos MnCO_3 nuosėdos:

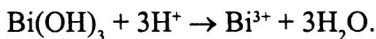


2.1.1.6.4. Bi^{3+} jonų atpažinimo reakcijos

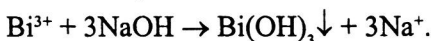
1. *Reakcijos su grupiniais reagentais.* Bi^{3+} jonai su hidroksido jonais sudaro netirpius šarmuose ir amoniake, bet gerai tirpstančius rūgštyse hidroksidus:



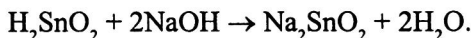
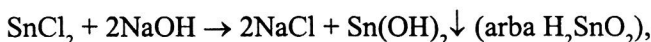
Išbandomas nuosėdų tirpumas rūgštyse:



2. *Kalio ir natrio stanitai* redukuoja Bi^{3+} iki metalinio bismuto:

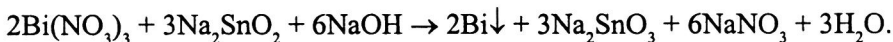
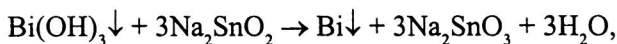


Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami 2-3 lašai alavo (II) druskos tirpalo ir maišant lašinamas 2 mol/l NaOH tirpalas, kol susidariusios $\text{Sn}(\text{OH})_2$ nuosėdos ištirpsta:

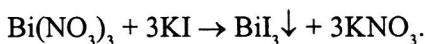


Į taip gautą skaidrų stanito tirpalą įlašinamas lašas $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ tirpalo. Iškrinta juodos metalinio bismuto nuosėdos.

Suminės reakcijų lygtys:

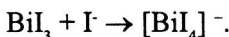


3. Nedidelis kiekis *kalio jodido KI* su bismuto (III) druskos tirpalu sudaro juodą bismuto jodidą BiI_3 , tirpstantį to paties KI pertekliuje:



Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami keli lašai bismuto (III) druskos ar tiriamojo tirpalo ir lašas KI tirpalo. Stebimas juodų BiI_3 nuosėdų susidarymas.

Nuosėdos tirpinamos reagento pertekliuje. Lašinant kalio jodido tirpalą atsiranda oranžinė bismuto tetrajodido jono spalva:



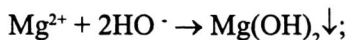
Į bismuto tetrajodido tirpalą lašinamas kadmio druskos tirpalas, kadmio

druskos suardo bismuto kompleksinį junginį ir vėl susidaro juodos BiI_3 nuosėdos:



2.1.1.6.5. Mg^{2+} jonų atpažinimo reakcijos

1. *Šarmai ir amoniakas* magnio druskų tirpaluose nusodina baltą amorfinį magnio hidroksidą, tirpstantį rūgštyse ir amonio druskų tirpaluose:

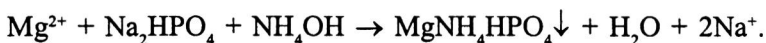


- $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O};$
- $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{MgCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{OH}.$

Reakcijos atlikimas. Į du mėgintuvėlius įlašinama po kelis lašus magnio druskos arba tiriamojo tirpalo ir tiek pat lašų šarmo tirpalo. Susidaro $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nuosėdos, kurių tirpumas patikrinamas NH_4Cl tirpale.

Ši reakcija tinka, kai tiriamajame tirpale nėra kitų jonų ir amonio chlorido.

2. *Dinatrio vandeniliofosfatas* Na_2HPO_4 , esant tirpale amonio chloridui (kad neiškristų $\text{Mg}(\text{OH})_2$) ir amonio hidroksidui ($\text{pH} > 7$), su magnio jonais sudaro baltas kristalines dvigubosios druskos nuosėdas:



Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį lašinami 3 lašai magnio druskos arba tiriamojo tirpalo, 2 lašai NH_4OH ir lašinamas 2 mol/l NH_4Cl tirpalas, kol ištirps baltos drumzlės. Mėgintuvėlio turinys gerai sumaišomas ir lašinami keli lašai Na_2HPO_4 tirpalo. Kristalinės formos nuosėdos susidaro lėtai.

2.1.1.6.6. Penktosios grupės katijonų mišinio analizės eiga

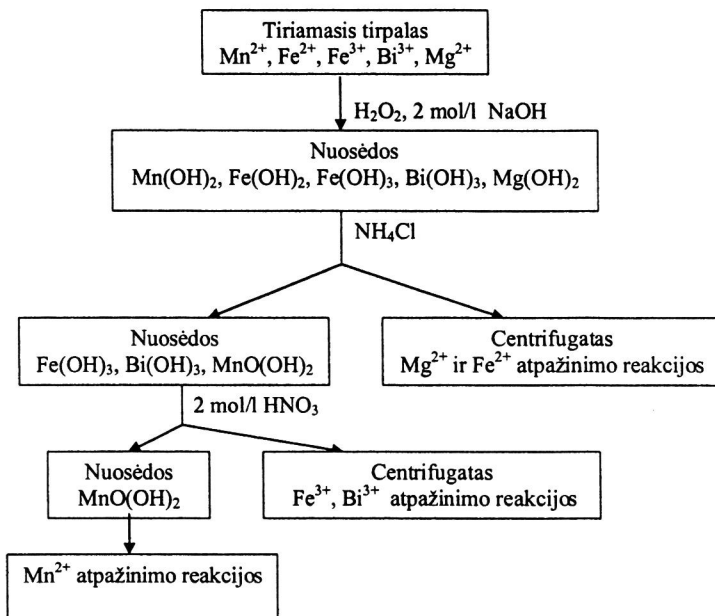
1. *Fe^{2+} ir Fe^{3+} nustatymas.* Prieš analizę patikrinama, ar tirpale yra Fe^{2+} ar Fe^{3+} jonų, nes tirpale esanti Fe^{2+} analizės metu gali oksiduotis į Fe^{3+} .

1.1. *Fe^{3+} jonai* ieškomi į tiriamąjį tirpalą lašinant $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ar NH_4SCN tirpalus.

1.2. *Fe^{2+} jonai* ieškomi į tiriamąjį tirpalą lašinant $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ tirpalą.

2. *Mg^{2+} ir Fe^{2+} atskyrimas* nuo kitų šios grupės katijonų. Reakcijos su grupiniu reagentu 2 mol/l NaOH metu susidariusias nuosėdas ištirpiname NH_4Cl . Mėgintuvėlio turinį centrifuguojame. Centrifugate likusius Mg^{2+} ir Fe^{2+} jonus nustatome pagal šiems būdingas reakcijas.

3. *Fe^{3+} , Bi^{3+} ir Mn^{2+} atskyrimas ir nustatymas.* Nuosėdas, neištirpusias NH_4Cl tirpale, tirpiname 2 mol/l HNO_3 tirpale. Mėgintuvėlio turinį centrifuguojame. Nuosėdose yra



MnO(OH)₂. Centrifugate esančius Fe³⁺ ir Bi³⁺ katijonus randame pagal jiems būdingas reakcijas.

2.1.1.7. Šeštoji analizinė grupė Cu²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Ni²⁺, Co²⁺

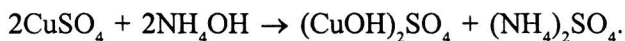
VI grupės katijonų *grupinis reagentas yra amonio hidroksido NH₄OH tirpalas*. Jis nusodina minėtus katijonus netirpių hidroksidų pavidalu. Reagento pertekliuje šie junginiai tirpsta, susidaro kompleksiniai junginiai - amoniakatai.

Reaguodami su natrio arba kalio šarmu šie katijonai, išskyrus Hg²⁺, kurio hidroksidas skyla į oksidą HgO, sudaro hidroksidus ir bazines druskas, tirpstančias rūgštyse ir netirpstančias šarmų pertekliuje.

Vario, kobalto ir nikelio druskų tirpalai spalvoti: vario žali arba mėlyni, kobalto rausvi ir melsvi, nikelio žali. Kai kurios kadmio druskos yra baltos.

2.1.1.7.1. Cu²⁺ jonų atpažinimo reakcijos

1. *Reakcija su grupiniu reagentu NH₄OH*. Cu²⁺ reguojant su šiuo reagentu susidaro mėlynai žalsvos bazinio vario sulfato (CuOH)₂SO₄ nuosėdos:



Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį lašinami 1-3 lašai vario druskos arba tiriamojo tirpalo, pridama 1-3 lašai praskiesto NH₄HO tirpalo ir stebimas

nuosėdų susidarymas.

Veikiant amonio hidroksido *pertekliumi* susidaro tirpus intensyviai mėlynos spalvos vario amoniakatas:



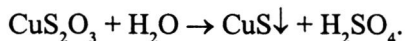
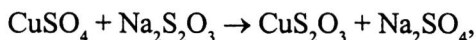
2. *Reakcija su kalio heksacianoferatu (II)*. Su vario jonais kalio heksacianoferatas (II) sudaro raudonai rudas vario heksacianoferato nuosėdas:



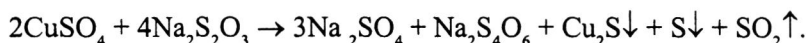
Reakcijos atlikimas. Į tiriamąjį tirpalą, jei jo terpė rūgšti, pridedama CH_3COONa tirpalo buferinei sistemai sudaryti, jei šarminė, tirpalas neutralizuojamas ir parūgštinamas etano (acto) rūgštimi CH_3COOH iki $\text{pH} < 7$. Į šį mišinį pilamas $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ tirpalas ir stebimas būdingos spalvos nuosėdų susidarymas.

3. *Reakcijos su natrio tiosulfatu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$* metu gali susidaryti vario (I) ar vario (II) sulfidai, priklausomai nuo reaguojančių medžiagų santykio.

3.1. *Reaguojant ekvivalentiniams medžiagų kiekiams* susidaro juodos vario sulfido CuS nuosėdos:

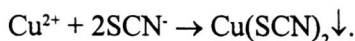


3.2. *Esant reagento pertekliui arba rūgščiai terpei* susidaro tamsiai rudos spalvos vienvalečio vario sulfido Cu_2S ir gelsvos sieros S nuosėdos:

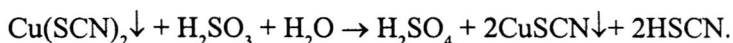


Šioje reakcijoje galima atskirti Cu^{2+} ir Hg^{2+} jonus, nes gyvsidabrio sulfidas HgS , susidaręs reakcijos metu, netirpsta azoto rūgštyje, o Cu_2S tirpsta.

4. *Reakcija su kalio tiocianatu KSCN* . Cu^{2+} reaguojant su tiocianato anijonais susidaro juodos $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ nuosėdos:



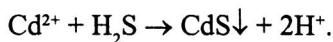
Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį su vario sulfatu ar tiriamuoju tirpalu įpylus reduktorių, pavyzdžiui, natrio tiosulfatą, reakcija vyksta susidarant baltoms vario tiocianato nuosėdoms:



5. *Liepsnos reakcija*. Vario (II) druskos nudažo bespalvę liepsną žalia spalva.

2.1.1.7.2. Cd^{2+} jonų atpažinimo reakcijos

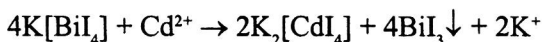
1. *Vandenilio sulfido reakcija.* Viena iš būdingiausių Cd^{2+} jonų atpažinimo kokybinių reakcijų yra jo druskų sąveika su vandenilio sulfidu H_2S . H_2S nelabai rūgščiuose tirpaluose išskiria geltoną kadmio sulfidą, netirpstantį šarmuose ir Na_2S , bet tirpstantį karštosiose praskiestose rūgštyse:



Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami keli lašai kadmio druskos tirpalo, parūgštinama 2 mol/l HCl tirpalu ir apie 2 min. leidžiama H_2S dujų. Išsiskiria kadmio sulfidas, kuris tirpsta karštame druskos rūgšties tirpale.

Šiai reakcijai trukdo rūgšties ir chloridų perteklius. Cu^{2+} ir Hg^{2+} jonai sudaro tamsios spalvos sulfidus, todėl prieš ieškant Cd^{2+} jonų juos iš tirpalo reikia atskirti. Co^{2+} ir Ni^{2+} jonai šiai reakcijai netrukdo, nes rūgščioje aplinkoje jų sulfidai nesusidaro.

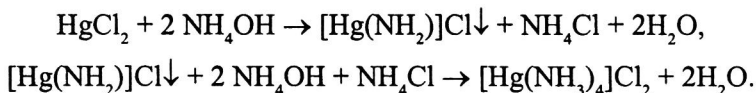
2. *Reakcija su kalio tetrajodo bismutatu.*



Reakcijos atlikimas. Pagal 2.1.1.6.4 skyriuje aprašytą trečiąją bismuto jonų atpažinimo reakciją su kalio jodidu, pasigaminamas kalio tetrajodo bismutato tirpalas, su kuriuo atliekama kadmio jonų atpažinimo reakcija. Stebimas juodų bismuto jodido nuosėdų susidarymas.

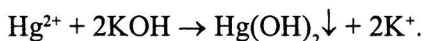
2.1.1.7.3. Hg^{2+} jonų atpažinimo reakcijos

1. *Reakcija su amoniaku.* Amoniakui reaguojant su gyvsidabrio (II) druskomis susidaro baltos spalvos $[\text{Hg}(\text{NH}_2)]\text{Cl}$ nuosėdos, tirpstančios reagento pertekliuje:



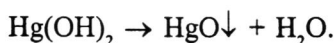
Reakcijos atlikimas. Į kelis lašus gyvsidabrio druskos arba tiriamojo tirpalo lašinamas 2 mol/l amonio hidroksidas NH_4OH ; susidariusios nuosėdos, veikiamos reagento pertekliumi, ištirpsta.

2. *Reakcija su šarmais.* Gyvsidabrio druskos, reaguodamos su šarmais, sudaro mažai tirpias gyvsidabrio hidroksido $\text{Hg}(\text{OH})_2$ nuosėdas:



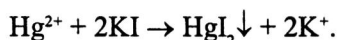
$\text{Hg}(\text{OH})_2$ yra nepatvarus junginys, greitai skyla sudarydamas geltonos spalvos

gyvsidabrio (II) oksidą HgO :

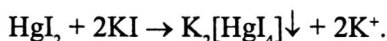


Reakcijos atlikimas. Į kelis lašus gyvsidabrio druskos arba tiriamojo tirpalo lašinamas 2 mol/l natrio arba kalio šarmas, stebima susidariusių nuosėdų spalva.

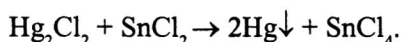
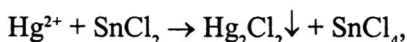
3. *Reakcija su kalio jodidu.* Gyvsidabrio (II) druska su kalio jodidu sudaro raudonai oranžinės spalvos gyvsidabrio jodido HgI_2 nuosėdas:



Šios nuosėdos lengvai tirpsta kalio jodido pertekliuje susidarant tirpiam kalio tetrajodato merkuriui:



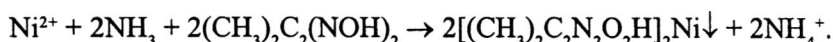
4. *Reakcija su alavo chloridu.* Hg^{2+} reaguojant su SnCl_2 susidaro greitai pilkėjančios gyvsidabrio (I) chlorido ir metalinio gyvsidabrio nuosėdos:



Reakcijos atlikimas. Keli lašai gyvsidabrio druskos arba tiriamojo tirpalo sumaišomi su keliais lašais šviežiai paruošto SnCl_2 tirpalo. Stebimas būdingos spalvos nuosėdų susidarymas.

2.1.1.7.4. Ni^{2+} jonų atpažinimo reakcijos

1. *Čiugajevo reakcija.* Nikelio amoniakato druskos tirpalas su alkoholiniu dimetilglioksimo tirpalu sudaro raudonos spalvos kompleksinį junginį:

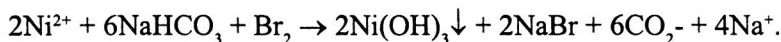


Reakcijos atlikimas. Į 2-3 lašus nikelio druskos arba tiriamojo tirpalo lašinami 4-5 lašai 2 mol/l NH_4OH tirpalo (pH 6-9) ir 2-3 lašai alkoholinio dimetilglioksimo tirpalo. Jei yra didelė koncentracija nikelio jonų, išsiskiria raudonos nuosėdos, jei tirpale yra mažai nikelio jonų, atsiranda intensyvi raudona spalva.

Reakcijai trukdo Fe^{2+} jonas, sudarantis su dimetilglioksimu raudonos spalvos junginius, ir Co^{2+} jonas, sudarantis su tuo pačiu reagentu geltonos spalvos junginius. Prieš atliekant reakciją tirpalas šarminamas NH_4OH tirpalu, pridedama H_2O_2 ir pavirinama. Co^{2+} ir Ni^{2+} sudaro amoniakinius kompleksus, bet kompleksinis junginys,

į kurio sudėtį įeina nikelio jonas, yra ne toks patvarus kaip kompleksinis junginys, kurio sudėtyje yra kobalto jonas. Geležis iškrinta hidroksido nuosėdų pavidalo, nufiltruojama, filtratas pašildomas H_2O_2 pertekliui suardyti, pridedamas lygus tūris 10% dimetilglioksimo alkoholinio tirpalo. Atliekant tiriamųjų tirpalų sisteminę analizę trukdantys analizei katijonai pašalinami analizės metu.

2. *Reakcija su NaHCO_3 ir bromo vandeniu.* Bromas šarminėje terpėje suoksidina Ni^{2+} joną ir išsiskiria mėlynai juodos spalvos trivalenčio nikelio hidroksido $\text{Ni}(\text{OH})_3$ nuosėdos:



Reakcijos atlikimas. Į 2 lašus nikelio druskos arba tiriamojo tirpalo pilamas didelis kiekis sočiojo natrio rūgštaus karbonato NaHCO_3 tirpalo, įlašinama bromo vandens ir pašildoma vandens vonioje. Susidaro žalios, vėliau juostančios nuosėdos.

2.1.1.7.5. Co^{2+} jonų atpažinimo reakcijos

1. *Kalio ar amonio tiocianatas* su kobalto jonais sudaro mėlynos spalvos kompleksinę druską:

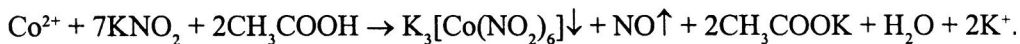


Susidariusi kompleksinė druska nepatvari vandenyje. Patvarumui padidinti į tirpalą pridedama organinio tirpiklio propanono (acetono), be to, imamas tiocianato perteklius.

Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami 1-2 lašai nelabai rūgštaus tiriamojo tirpalo ir tiek pat lašų sočiojo KSCN tirpalo acetone, nes susidarantis kompleksinis junginys organiniame tirpiklyje patvaresnis. Priklausomai nuo Co^{2+} jonų koncentracijos atsiranda mėlyna arba žalia spalva.

Šiai reakcijai trukdo Fe^{3+} , kuris sudaro su tiocianatu raudonos spalvos junginius, uždengiančius kompleksinės kobalto druskos spalvą. Šis trukdymas pašalinamas į tirpalą pridedant natrio fluorida, amonio fluorida, oksalo arba fosforo rūgščių, kurie su Fe^{3+} sudaro beveik bespalvius kompleksinius junginius. Atliekant tiriamųjų tirpalų sisteminę analizę trukdantys katijonai pašalinami analizės metu.

2. *Pridėjus KNO_2 perteklių* į nelabai praskiestą kobalto (II) druskos tirpalą, parūgštintą etano (acto) rūgštimi, susidaro geltoni kalio heksanitrokobaltato kristalai:

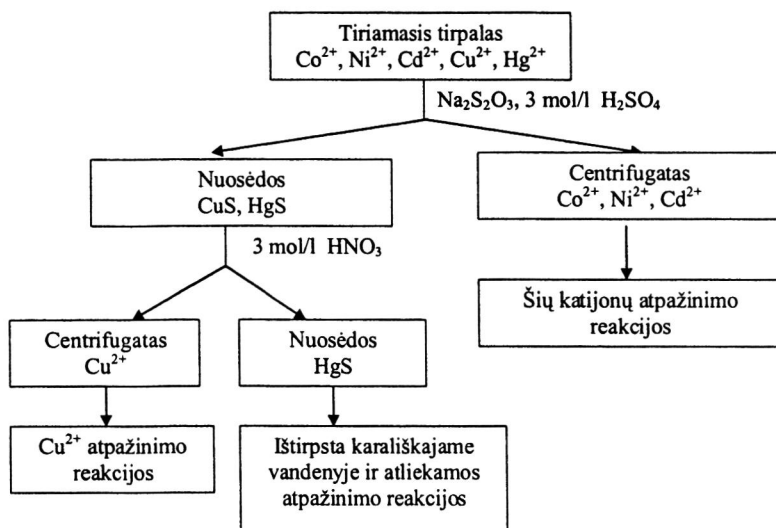


Reakcijos atlikimas. Į keletą lašų tiriamojo tirpalo įlašinami keli lašai koncentruotos etano (acto) rūgšties, atšaldoma šalto vandens srove ir įpilama

0,5-1 ml 2 mol/l KNO_2 tirpalo, sumaišoma ir paliekama stovėti 15 min. Išsiskiria geltonos kristalinės kalio heksanitrokobaltato $\text{K}_4[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ nuosėdos. Praskiestuose tirpaluose nuosėdos susidaro tik šildant ir ilgokai pastovėjus.

Trukdo katijonai, sudarantys kompleksinius junginius su nitrito jonais. Reakcija tinka kalio jonų atpažinimui.

2.1.1.7.6. Šeštosios analizinės grupės katijonų analizės eiga



1. Cu^{2+} ir Hg^{2+} atskyrimas nuo Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} . Į 2 ml tiriamojo tirpalo įpilama toks pat tūris 3 mol/l H_2SO_4 tirpalo, įberiama $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ druskos ir 2-3 min. šildoma. Mėgintuvėlio turinys centrifuguojamas. Nuosėdose lieka HgS ir CuS , centrifugate - Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} jonai, kurie, padalinus centrifugatą į tris dalis, ieškomi pagal jiems būdingas reakcijas.

2. HgS ir CuS nuosėdos veikiamos 3 mol/l HNO_3 . CuS ištirpsta ir Cu^{2+} jonų buvimas tikrinamas jam būdingomis reakcijomis. Nuosėdos, kurios neištirpo 3 mol/l HNO_3 , veikiamos karališkuoju vandeniu (3 dalys konc. HCl ir 1 dalis konc. HNO_3) ir šildomos. Nuosėdoms ištirpus, tirpalas perkeliamas į porceliano lėkštelę ir nugarinamas iki nedidelio tūrio, atšaldomas, praskiedžiamas vandeniu ir atliekamos Hg^{2+} jonui būdingos reakcijos.

2.1.1.8. IV, V, VI grupių katijonų mišinio analizės eiga

1. *IV grupės katijonų atskyrimas nuo V ir VI grupės katijonų.* Į tiriamąjį tirpalą įpilama 1,5 karto daugiau 2 mol/l NaOH ir 5-8 lašai 3 % H_2O_2 tirpalo, 1-2 min virinama ir centrifuguojama.

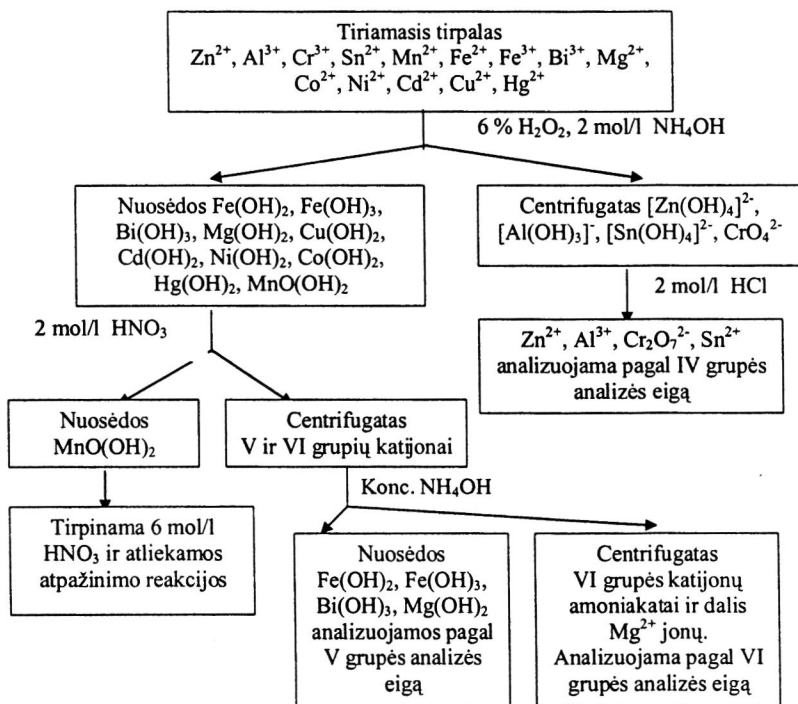
1.1. *Centrifugate yra IV grupės jonai* $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, CrO_4^{2-} pavidalo. Tirpalas parūgštinamas 2 mol/l HCl tirpalu ir analizuojamas pagal IV katijonų grupės schemą.

1.2. *Nuosėdose yra V ir VI grupių katijonų hidroksidai.* Šios nuosėdos tirpinamos šildant 2 mol/l HNO_3 tirpale tam, kad atskirtume $\text{MnO}(\text{OH})_2$ nuosėdas.

2. *V ir VI grupės katijonų atskyrimas.* Į 1.2 punkte gautą centrifugatą įpilamas 3 kartus didesnis už tiriamojo tirpalo kiekį koncentruoto NH_4OH tirpalo kiekis, pašildoma ir centrifuguojama.

2.1. *Nuosėdose lieka V grupės katijonų hidroksidai*, kurie tirpinami rūgštyse, o tirpale esantys šios grupės katijonai nustatomi pagal jiems būdingas reakcijas.

2.2. *Centrifugate lieka VI grupės katijonų amoniakatai* bei gali būti Mg^{2+} jonų. Amoniakatų tirpalas parūgštinamas 3 mol/l H_2SO_4 ir analizuojamas pagal VI katijonų grupės schemą.



2.1.1.9. I, II, III, IV, V, VI grupių katijonų mišinio analizės eiga

1. *Preliminarūs bandymai.* I, II, III, IV, V ir VI grupių katijonų mišinyje patikrinami šie katijonai jiems būdingomis reakcijomis.

1.1. Fe^{2+} atpažinimas $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

1.2. Fe^{3+} atpažinimas $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ir KSCN .

1.3. Ni^{2+} atpažinimas dimetilglioksimu.

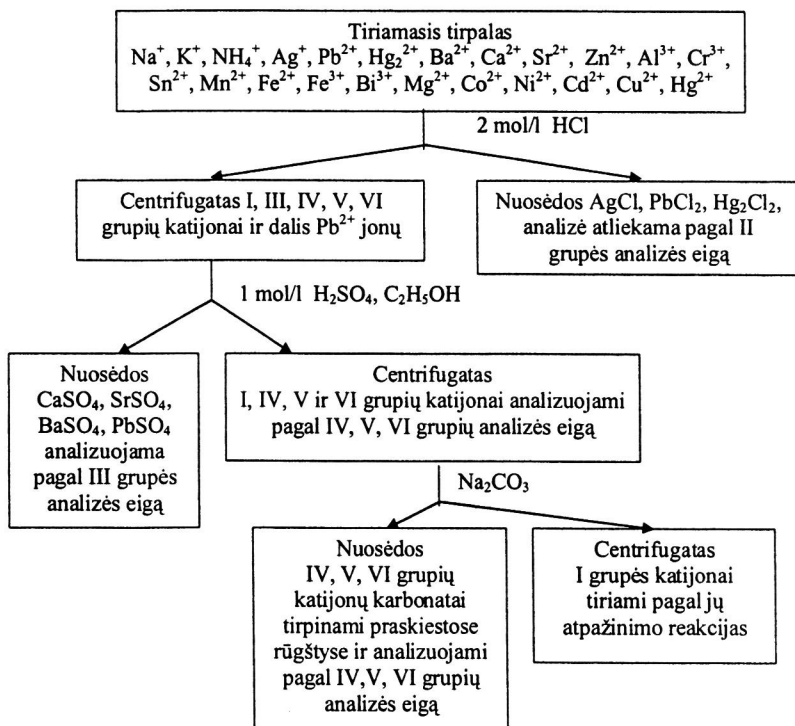
1.4. Cu^{2+} atpažinimas NH_4OH .

1.5. Mn^{2+} atpažinimas PbO_2 ir konc. HNO_3 .

1.6. II grupės katijonų reakcija su grupiniu reagentu 2 mol/l HCl .

1.7. III grupės katijonų reakcija su grupiniu reagentu 1 mol/l H_2SO_4 .

2. *Sisteminės analizės eiga.* Jei preliminarios 1.6 reakcijos metu susidaro nuosėdos, galima teigti, kad yra II grupės katijonų. Analizei imama apie 2 ml tiriamojo tirpalo, pridedama lašais 2 mol/l HCl tirpalo iki visiško chloridų nusodinimo ir centrifuguojama. Toliau II grupės katijonai, esantys nuosėdose, analizuojami pagal šios grupės katijonų mišinio analizės eigą.



Centrifugate yra kitų grupių katijonai ir gali būti dalis Pb^{2+} jonų. Jei preliminariais bandymais buvo aptikti II grupės katijonai, į tirpalą pilama 1 mol/l H_2SO_4 ir etanolio iki visiško sulfatų nusodinimo ir centrifuguojama. Nuosėdose yra III grupės ir Pb^{2+} katijonų

sulfatų. Jie analizuojami pagal III grupės katijonų mišinio analizės eigą.

Dalyje centrifugato ieškoma IV, V ir VI grupių katijonų pagal šių grupių sisteminės analizės eigą.

Kitoje dalyje centrifugato ieškoma I grupės katijonų. Kadangi I grupės katijonų atpažinimui trukdo IV, V, VI grupių katijonai, jie iš tirpalo pašalinami įpilant į šią centrifugato dalį, iš kurios jau pašalinti II ir III grupių katijonai, sočiojo Na_2CO_3 tirpalo iki tiriamasis tirpalas nebesidrumsčia. Mėgintuvėlio turinys centrifuguojamas. Centrifugate ieškoma I grupės katijonų pagal jiems būdingas reakcijas.

2.1.2. Sulfidinis katijonų grupavimo metodas

Sulfidinis katijonų sisteminės analizės grupavimo metodas pagrįstas nevienodu metalų sulfidų tirpumu vandenyje, rūgštyse ir natrio bei amonio sulfidų tirpaluose.

2.2 lentelė. Sulfidinis katijonų grupavimas

Analizinė grupė	Katijonai	Grupinis reagentas	Reakcijos sąlygos	Pogrupis, reagentas	Nuosėdos
I	K^+ , Na^+ , NH_4^+ Mg^{2+} ir kt.	–	–	–	–
II	Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	pH 9÷9,2 $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$	–	CaCO_3 , BaCO_3 , SrCO_3
III	Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ir kt.	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	pH 9,2 $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$	<i>mangano</i> – <i>aliuminio</i> –	Fe_2S_3 , FeS , ZnS , CoS , NiS , MnS $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$
IV	Pb^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} ir kt.	H_2S	terpė rūgšti (HCl)	<i>sidabro</i> HCl <i>vario</i> H_2S	AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2 CuS , CdS , Bi_2S_3 , (PbS)
V	Hg^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} ir kt.	$\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH}$	tirpinami sulfidai	–	–

Šių reagentų atžvilgiu visi metalų jonai skirstomi į 5 analizes grupes: metalų jonai, kurių sulfidai netirpsta praskiestose mineralinėse rūgštyse, bet tirpsta natrio sulfido tirpaluose, – V grupė; metalų jonai, kurių sulfidai netirpsta praskiestose mineralinėse rūgštyse ir natrio sulfido tirpale, – IV grupė; metalų sulfidai, netirpstantys vandenyje, bet tirpstantys praskiestose mineralinėse rūgštyse, – III grupė; metalų jonai, kurių sulfidai tirpsta vandenyje, – II ir I grupės. Šių dviejų grupių katijonai skiriasi karbonatų tirpumu. Metalų jonai, kurių karbonatai netirpsta vandenyje, sudaro II grupę, o metalų jonai, kurių karbonatai tirpsta vandenyje, – I grupę.

2.2. Anijonų analizė

2.2.1. Anijonų analizinis grupavimas

Daugelis vandenyje ir vandeniniuose tirpaluose esančių medžiagų yra katijonų ir anijonų pavidalo, todėl, be katijonų, būtina identifikuoti anijonus. Išsami sisteminė anijonų analizė yra sudėtinga, todėl sisteminė analizė anijonams atpažinti retai atliekama. Anijonų dažniausiai ieškoma tiriamosios medžiagos tirpale atskiromis reakcijomis. Analizės pagreitinimui anijonai grupuojami į analizines grupes. Pagal jų (sidabro, bario ar kalcio druskų) tirpumą vandenyje anijonai skirstomi į 3 grupes. Grupiniais reagentais naudojami BaCl_2 ir AgNO_3 ; viena grupė neturi grupinio reagento (2.3 lentelė). Grupiniais reagentais tik patikrinamas vieno ar kitų anijonų buvimas analizuojamajame tirpale.

2.3 lentelė. Anijonų grupavimas

Grupės Nr.	Grupinis reagentas	Anijonai	Grupės charakteristika
I	BaCl_2 neutralioje arba silpnai šarminėje terpėje	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , BO_2^- arba $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, F^- , SiO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Bario druskos sunkiai tirpios vandenyje, bet lengvai tirpstančios praskiestose mineralinėse rūgštyse, išskyrus BaSO_4
II	AgNO_3 praskiestoje HNO_3	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}	Sidabro druskos sunkiai tirpios vandenyje ir praskiestoje HNO_3
III	Grupinio reagento nėra	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- vandenyje	Sidabro ir bario druskos tirpios

Anijonai taip pat gali būti grupuojami pagal jų oksidacines ir redukcines savybes (2.4 lentelė).

2.4 lentelė. Anijonų grupavimas pagal jų oksidacines ir redukcines savybes

Reagentas	Reakcijos rezultatas	Tirpale gali būti šie jonai
KI tirpalas	Išsiskiria I_2 , tirpalas tampa rudos spalvos, krakmolą tirpalą dažo mėlynai	NO_2^-
I_2 tirpalas	Jodo tirpalo spalva išnyksta	S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
KMnO_4 tirpalas	Kalio permanganto spalva išnyksta	S^{2-} , SO_3^{2-} , NO_2^-
Su oksidatoriais ir reduktoriais nereaguojantieji anijonai		PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}

Taip pat galima išskirti anijonų grupę, kurių druskas suardo praskiestos druskos ar sieros rūgštys, pavyzdžiui, CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , NO_2^- . Reakcijų metu skiriasi CO_2 , SO_2 , H_2S , NO dujos.

2.2.1.1. Pirmoji analizinė grupė SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

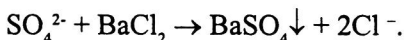
2.3 lentelėje išvardinti I grupės anijonai su bario katijonu sudaro vandenį nedaug tirpias druskas, kurios (išskyrus bario sulfatą) tirpsta mineralinėse rūgštyse. Kadangi I grupės anijonai iš rūgščių tirpalų bario druskomis nenusodinami, todėl šios grupės grupinis reagentas BaCl_2 naudojamas neutralioje arba mažo šarmingumo terpėje pH 7-9.

I grupės anijonų sidabro druskos tirpsta praskiestame HNO_3 tirpale. I anijonų grupę skirstoma į tris pogrupius:

- 1) CO_3^{2-} , PO_4^{3-} anijonų magnio druskos netirpios vandenyje,
- 2) SO_4^{2-} anijono bario druska netirpi rūgštyse,
- 3) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ anijonų magnio druskos tirpios vandenyje, o bario druskos tirpios mineralinėse rūgštyse.

2.2.1.1.1. SO_4^{2-} jonų atpažinimo reakcijos

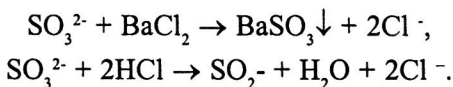
Bario katijonas su sulfato anijonu sudaro baltas, rūgštyse netirpias BaSO_4 nuosėdas:



Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami 2-3 lašai tiriamojo tirpalo, 2-3 lašai 6 mol/l HCl ir 2 lašai BaCl_2 tirpalo. Susidaro kristalinės nuosėdos. Nucentrifugavus patikrinamas nuosėdų tirpumas koncentruotoje H_2SO_4 atsargiai šildant, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ tirpale, HNO_3 rūgštyje.

2.2.1.1.2. SO_3^{2-} jonų atpažinimo reakcijos

1. *Reakcija su BaCl_2 .* Bario katijonas su sulfito anijonu sudaro baltas HCl ir HNO_3 rūgštyse tirpstančias BaSO_3 nuosėdas:



Bario sulfitui tirpstant HCl tirpale, išsiskiriančios SO_2 dujos sudrėkintą lakmuso popierėlį nudažo raudonai.

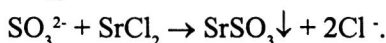
Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami 2-3 lašai tiriamojo tirpalo ir 2 lašai BaCl_2 tirpalo. Susidaro nuosėdos, nucentrifugavus patikrinamas nuosėdų tirpumas HCl ir HNO_3 rūgštyse.

2. *Cinko nitroprusidas* su sulfito jonais neutraliuose tirpaluose (pH 6-8) sudaro raudoną spalvą ar net raudonos spalvos nuosėdas. Rūgštys tirpalą blukina, o

nuosėdas tirpina.

Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami 2-3 lašai neutralaus sulfito tirpalo, 4-5 lašai ZnSO_4 tirpalo ir keletas lašų natrio nitroprusido $\text{Na}_2[\text{FeNO}(\text{CN})_5]$ tirpalo. Esant sulfito jonų atsiranda raudona spalva. Tiosulfatai tokios spalvos nerodo.

3. *Reakcija su stroncio chloridu.* Stroncio sulfatas blogai tirpsta šaltame vandenyje ir dar prasčiau karštame vandenyje.

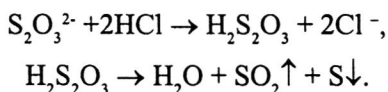


Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami 3-5 lašai tiriamojo tirpalo, lašinamas 2 mol/l NH_4OH tirpalas iki nedidelio šarmingumo terpės (pH 7-8) ir 3-5 lašai 1 mol/l SrCl_2 tirpalo. Tirpalas pašildomas vandens vonioje. Jeigu tirpale yra SO_3^{2-} anijonų, susidaro baltos nuosėdos. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ anijonas su Sr^{2+} katijonu nuosėdų nesudaro.

Gautos nuosėdos praplaunamos distiliuotu vandeniu ir išbandomas jų tirpumas 2 mol/l HCl rūgšties tirpale. Jei nuosėdose yra stroncio sulfito, jos ištirpsta, jei sulfato - netirpsta. Taikant šią reakciją galima atskirti sulfitus nuo sulfatų ir tiosulfatų.

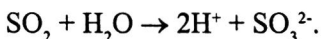
2.2.1.1.3. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ jonų atpažinimo reakcijos

1. *Tiosulfatų tirpalus parūgštinus* praskiesta HCl arba H_2SO_4 rūgštimi, susidaro tiosulfato rūgštis, kuri yra nepatvari ir skyla:

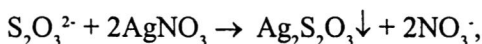


Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami 4-5 lašai tiriamojo tirpalo, 3-4 lašai 6 mol/l HCl tirpalo ir šildoma vandens vonioje. Skaidriame tirpale atsiranda drumzlės, o pašildžius išsiskiria šviesiai gelsvos sieros nuosėdos.

Sudrėkintas distiliuotu vandeniu indikatoriaus popierėlis virš mėgintuvėlio nusidažo raudonai dėl atsiradusių vandenilio jonų:



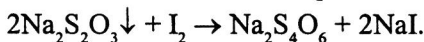
2. *Sidabro nitratas* su tirpiaisiais tiosulfatais sudaro baltas sidabro tiosulfato nuosėdas. Jos greitai virsta iš pradžių geltonomis, vėliau rudomis juostančiomis nuosėdomis:





Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami 2-3 lašai tiriamojo tirpalo ir 5-6 lašai AgNO_3 tirpalo. Išsiskyrusių baltų sidabro tiosulfato $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ nuosėdų spalva keičiasi susidarant juodos arba rudos spalvos sidabro sulfidui Ag_2S .

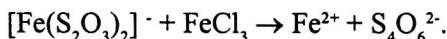
3. *Reakcija su jodu.* Tiosulfatas reaguodamas su I_2 susioksidina iki tetrathonato:



Reakcijos atlikimas. Jeigu tiriamasis tirpalas rūgštus, neutralizuojamas natrio karbonato tirpalu. Tirpalo terpė patikrinama indikatoriumi. Į mėgintuvėlį su neutraliu tiriamuoju tirpalu įlašinami keli lašai jodo tirpalo. Jei tiriamajame tirpale yra $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ jonų, rausva arba šviesiai violetinė (elementinio jodo spalva priklauso nuo jo koncentracijos: jei ji pakankamai didelė, spalva gali būti raudona, violetinė ir netgi juoda) jodo spalva nyksta. Patikrinama indikatoriumi tirpalo terpė, ji lieka neutrali.

Ši reakcija dažnai taikoma kiekybinėje ir kokybinėje analizėje. Veikiant jodo tirpalą tiosulfatu jodo spalva nyksta, tirpalo terpė lieka neutrali (skirtingai nei sulfito jonui). Pasinaudodami šiuo *terpės pH skirtumu* galime nustatyti SO_3^{2-} ir $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ jonų buvimą tame pačiame tirpale.

4. *FeCl_3 reaguodamas su $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ jonu* iš karto nudažo tirpalą violetine spalva, kuri palaipsniui, per 1-2 min., išnyksta, ir tirpalas tampa bespalvis. Tirpalo violetinė spalva atsiranda dėl nepatvaraus kompleksinio jono $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$ susidarymo:



Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami 2-3 lašai tiriamojo tirpalo ir lašas FeCl_3 tirpalo. Jeigu yra tiosulfato jonų, tirpalas nusidažo violetine spalva, kuri vėliau išnyksta.

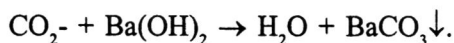
Šiai reakcijai trukdo acetato CH_3COO^- jonai, kurie su geležies jonu sudaro spalvotus junginius. SO_3^{2-} jonas reakcijai netrukdo.

2.2.1.1.4. CO_3^{2-} jonų atpažinimo reakcijos

1. *Rūgštys suardo karbonatus* ir išskiria anglies dioksidą CO_2 (kyla burbuliukai):

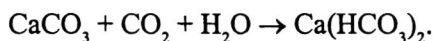


Anglies dioksidas su kalcio ar bario hidroksidu sudaro baltas nuosėdas:



Reakcijos atlikimas. Iš tiriamojo tirpalo karbonatas nusodinamas magnio druska. Taip jis atskiriamas nuo $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_3^{2-} ir $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ jonų. Nuosėdos praplaunamos distiliuotu vandeniu. Tiriamoji medžiaga pirmajame mėgintuvėlyje apipilama praskiesta H_2SO_4 arba HCl rūgštimi ir šildoma. Antrasis mėgintuvėlis pripildomas $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ar $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tirpalo. Jei tiriamojoje medžiagoje yra CO_3^{2-} jonų, išsiskyręs CO_2 drums kalcio arba bario hidroksido tirpalą, nes susidarys kalcio ar bario karbonato nuosėdos.

Ilgai veikiant anglies dioksidu tirpalo drumstumas pranyksta, nes susidaro tirpus rūgštusis karbonatas:



Sulfito ir tiosulfato jonai trukdo šiai reakcijai, nes iš parūgštintų jų tirpalų skiriasi sieros dioksidas, kuris gali sudaryti kalcio sulfito nuosėdas. Todėl ieškant karbonatų, sulfitų ir tiosulfatų jonus reikia suoksidinti su KMnO_4 arba $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ iki sulfatų. Todėl į keliolika lašų tiriamojo tirpalo pilama praskiestos H_2SO_4 tirpalo ir keletas lašų oksidatoriaus. Sulfitai ir tiosulfatai susioksidina iki sulfatų. Karbonatai skyla išskirdami anglies dioksidą, kuris reaguoja su bario arba kalcio hidroksidais.

Taip atliekant bandymą CO_3^{2-} jonas trukdo $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ atpažinimui, nes oksidatoriai oksalato joną suoksidina taip pat iki anglies dioksido. Reikia patikrinti redukcines savybes pagal 2.2.1.1.6 skyriuje $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ jonų antrąją atpažinimo reakciją.

2. Reakcija su fenoltaleinu

Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami keli lašai tiriamojo tirpalo ir patalpinamas stiklinis vamzdelis su popierėliu, suvilgytu $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ir fenoltaleinu (popierėlis nusidažęs avietine spalva dėl hidroksido šarminės terpės). Mėgintuvėlį pašildžius, išsiskyrusios CO_2 dujos išblukina avietinę popierėlio spalvą.

Reakcijai trukdo $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ jonai, nes ilgiau pakaitinus šie jonai skyla į CO_2 .

2.2.1.1.5. PO_4^{3-} jonų atpažinimo reakcijos

1. *Amonio molibdatos* $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ nitrato rūgštimi parūgštintuose fosfatų tirpaluose šildant išskiria geltonas amonio fosfomolibdato nuosėdas:

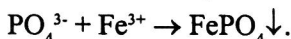


Jei fosfatų yra mažai, tirpalas nusidažo geltonai. Nuosėdos netirpsta HNO_3 rūgštyje,

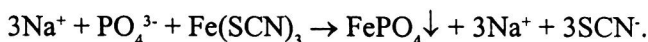
lengvai tirpsta šarmuose, amoniako tirpale ir fosfatų pertekliuje, dėl to reikia imti didelį reagento perteklių.

Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami 3-4 lašai tiriamojo tirpalo, apie 10 lašų ištirpinto HNO_3 rūgštyje molibdato ir 4-5 lašai koncentruotos HNO_3 rūgšties. Mišinys šiek tiek pašildomas iki 40-50 °C. Jei tirpale yra fosfatų, išsiskiria geltonos nuosėdos arba tirpalas nusidažo geltonai.

2. *Su geležies (III) druskomis* fosfatai sudaro geltonas FePO_4 nuosėdas:



Reakcijos atlikimas. Į keletą lašų fosfato druskos arba tiriamojo tirpalo įlašinama trivalentės geležies druskos. Šiai reakcijai vykstant su geležies tiocianatu, susidaro ne tik geltonos nuosėdos, bet ir išnyksta intensyvi raudona tiocianato spalva. Geležies tiocianatas pagaminamas iš FeCl_3 ir KSCN tirpalų ir į gautą tirpalą lašinamas fosfato druskos arba tiriamasis tirpalas:

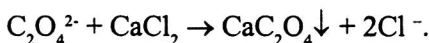


3. *Reakcija su magnezijos mišiniu.* Magnezijos mišinys - $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH} + \text{MgCl}_2$ - su fosfato jonais sudaro baltas kristalines MgNH_4PO_4 nuosėdas. Reakcijos lygtį žiūrėkite 2.1.1.6.5. skyriuje (Mg^{2+} jonų atpažinimo reakcijos).

Reakcijai trukdo silikatų ir oksalatų jonai.

2.2.1.1.6. $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ jonų atpažinimo reakcijos

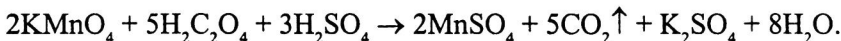
1. *Kalcio chloridas* su oksalato jonu sudaro baltus kristalus, tirpstančius mineralinėse rūgštyse, bet netirpstančius etano (acto) rūgštyje:



Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami keli lašai tiriamojo tirpalo ir keli lašai kalcio druskos tirpalo. Jeigu tiriamajame tirpale yra oksalato jonų, susidaro nuosėdos. Išbandomas jų tirpumas CH_3COOH , H_2SO_4 rūgštyse.

Analogiška reakcija vyksta ir su bario, stroncio, švino druskomis. Skiriasi susidariusių oksalatų tirpumas įvairiuose rūgščių tirpaluose.

2. *Kalio permanganatas rūgščioje terpėje oksidina oksalato joną iki CO_2 .*



Permanganatą redukuoja – blukina ir kiti reduktoriai, pavyzdžiui, sulfidas, sulfitas,

tiosulfatas, nitritas. Todėl prieš atliekant reakciją su permanganatu, oksalato jonus reikia atskirti nuo reduktorių. Oksalato jonai nusodinami CaCl_2 etano (acto) rūgšties aplinkoje.

Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami keli lašai tiriamojo tirpalo, nedaug pašarminama NaOH tirpalu, kuris neutralizuoja tirpale esančias stipriąsias rūgštis, trukdančias nusodinti CaC_2O_4 . Tirpalas parūgštinamas etano (acto) rūgštimi iki pH 4-5. Į gautą tirpalą pilamas CaCl_2 tirpalo perteklius ir mėgintuvėlis pašildomas keletą minučių 40-50 °C temperatūros vandens vonioje. Atidžiai stebima temperatūra, nes pakilus temperatūrai oksalato jonas skyla. Susidariusios nuosėdos centrifuguojamos ir praplaunamos karštu distiliuotu vandeniu. Po to šildant ištirpinamos praskiestoje 1 mol/l H_2SO_4 rūgštyje. Tirpalas centrifuguojamas, į keletą lašų centrifugato įlašinamas 1 lašas MnSO_4 (katalizatorius) tirpalo ir keli lašai 0,05 mol/l KMnO_4 tirpalo. Jei tiriamajame tirpale yra $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ jonų, permanganato spalva išblunka.

Jeigu tiriamajame tirpale yra CO_3^{2-} jonų, tai tiriamasis tirpalas prieš oksalato jonų analizę parūgštinamas H_2SO_4 rūgštimi ir šiek tiek pašildomas. Po to tiriamasis tirpalas šarminamas NaOH tirpalu ir ieškomi oksalato jonai.

2.2.1.2. Antroji analizinė grupė S^{2-} , Cl^- , Br^- , I^-

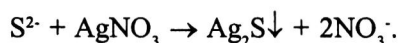
II grupės anijonų bario druskos gerai tirpsta vandenyje. Šią grupę galima suskirstyti į du pogrupius.

- I pogrupiui skiriami anijonai, kurių sidabro ir cinko druskos netirpsta vandenyje: sulfido jonas S^{2-} .

- II pogrupiui skiriami anijonai, kurių sidabro druskos netirpsta nitrato rūgštyje: Cl^- , Br^- , I^- .

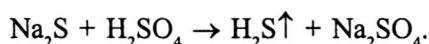
2.2.1.2.1. S^{2-} jonų atpažinimo reakcijos

1. *Reakcija su sidabro nitratu.* Sulfido jonai su sidabro nitratu išskiria juodas nuosėdas, netirpstančias NH_4OH , bet tirpstančias šildant praskiestoje HNO_3 rūgštyje:

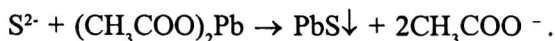


Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami 3-5 lašai tiriamojo tirpalo ir 1-2 lašai AgNO_3 tirpalo. Jeigu tirpale yra S^{2-} jonų, išsiskiria juodos Ag_2S nuosėdos.

2. *Praskiestos rūgštys iš sulfidų tirpalų išskiria vandenilio sulfidą:*

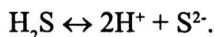


Reakcijos atlikimas. Keli lašai tiriamojo tirpalo parūgštinami H_2SO_4 arba HCl rūgštimi. Iš atsiradusio nemalonaus, supuvusių kiaušinių kvapo galima spręsti, kad tirpale yra S^{2-} jonų. Virš mėgintuvėlio angos uždėtas popierėlis, suvilgytas švino acetato tirpalu, pajuosta.

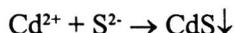


Šią reakciją galima atlikti tiesiogiai: į mėgintuvėlį su keliais tiriamojo tirpalo arba sulfido druskos lašais lašinamas $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ tirpalas.

Virš mėgintuvėlio angos laikomas drėgnas universalus indikatorius popierėlis parausta, nes yra vandenilio katijonų:



3. *Reakcija su kadmio druskomis.* Kadmio druskos su sulfido jonais sudaro ryškiai geltonas kadmio sulfido nuosėdas. Reakcijos tarp Cd^{2+} katijonų ir S^{2-} anijonų aprašytos 2.1.1.7.2. skyriuje.

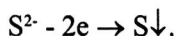


Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami keli lašai tiriamojo tirpalo ir keli lašai kadmio druskos tirpalo. Jeigu yra sulfido jonų, susidaro geltonos CdS nuosėdos.

4. *Natrio nitroprusidas* su sulfido jonais sudaro raudonai violetinės spalvos junginį.

Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami keli lašai šarminio tiriamojo tirpalo (pH 8-9) ir keli lašai natrio nitroprusido tirpalo. Jei yra sulfido jonų, atsiranda raudonai violetinės spalvos $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]$ junginys.

5. *Reakcija su oksidatoriais.* Su praskiestais oksidatorių tirpalais (pavyzdžiui, KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ir kt.) sulfido jonas dažniausiai oksiduojasi iki elementinės sieros:

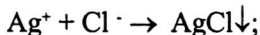


Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį su keliais tiriamojo tirpalo arba sulfido druskos tirpalo lašais įlašinami keli lašai 2 mol/l HCl tirpalo ir lašinamas praskiestas KMnO_4 ar $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ tirpalas. Jei yra sulfido jonų, skiriasi gelsvos elementinės sieros nuosėdos.

Nepatartina naudoti didelės koncentracijos minėtų oksidatorių tirpalų, nes intensyvi spalva trukdo pastebėti išsiskiriančias sieros nuosėdas. Terpės rūgštinimui nerekomenduojama naudoti HNO_3 ir H_2SO_4 rūgščių, nes jos pačios gali būti reduktoriai. Reakcijai trukdo $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ anijonai.

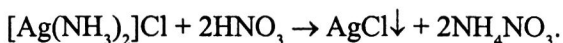
2.2.1.2.2. Cl^- jonų atpažinimo reakcijos

1. *Reakcija su sidabro nitratu.* Sidabro nitratas praskiestuose chloridų tirpaluose išskiria į varškę panašias nuosėdas, tirpstančias amoniako, natrio tiosulfato ir kalio cianido tirpaluose bei koncentruotoje druskos rūgštyje:



- $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl},$
- $\text{AgCl} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)] + \text{NaCl}.$

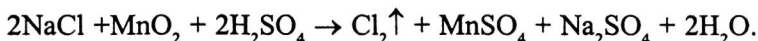
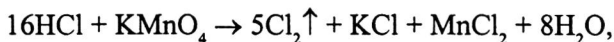
Koncentruota HNO_3 rūgštis suardo amoniakinius kompleksinius junginius:



Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinamas 1 lašas tiriamojo tirpalo ir 2 lašai AgNO_3 tirpalo. Jei tirpale yra Cl^- jonų, išsiskiria baltos nuosėdos, kurios veikiamos šviesos pilkėja (pilkai violetinė spalva).

Nuosėdos centrifuguojamos, centrifugatas išpilamas, nuosėdos ištirpinamos koncentruotame NH_4OH tirpale. Koncentruotos HNO_3 rūgšties pilama iki rūgščios terpės ir vėl iškrenta baltos nuosėdos (žiūrėti 2.1.1.2.1. skyriuje aprašytas sidabro jonų atpažinimo reakcijas).

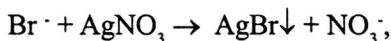
2. *Stiprūs oksidatoriai* KMnO_4 , KClO_3 , PbO_2 , MnO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ir kiti rūgščioje terpėje oksiduoja chloridus iki laisvo chloro:



Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami keli lašai chlorido arba tiriamojo tirpalo, įberiama sauso MnO_2 , po to įlašinami 1-2 lašai koncentruotos H_2SO_4 rūgšties. Mėgintuvėlis pašildomas vandens vonioje. Išsiskyręs chloras atpažįstamas iš jam būdingo kvapo ir žalsvos spalvos arba su kalio jodido popierėliu. Palaikykite suvilgytą KI tirpalu popierėlį virš mėgintuvėlio angos. Nuo išsiskiriančių chloro dujų popierėlis tamsėja ($2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$, $\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}^-$).

2.2.1.2.3. Br^- jonų atpažinimo reakcijos

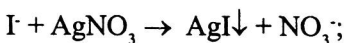
1. *Reakcija su sidabro nitratu.* Br^- jonams reaguojant su Ag^+ susidaro gelsvos AgBr nuosėdos, kurios veikiamos cinku skyla:



Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami 3-5 lašai tiriamojo tirpalo ir 1-2 lašai AgNO_3 tirpalo. Kai yra bromido jonų, išsiskiria gelsvos nuosėdos. Į mėgintuvėlį įbėrus šiek tiek cinko miltelių, gelsvos sidabro bromido nuosėdos skyla ir iškrenta juodos ar tamsiai pilkos metalinio sidabro nuosėdos, o Br^- jonai pereina į tirpalą.

2.2.1.2.4. I^- jonų atpažinimo reakcijos

1. *Sidabro nitratas jodidų tirpaluose* nusodina geltonas nuosėdas, netirpstančias HNO_3 rūgštyje ir NH_4OH tirpale, bet gerai tirpstančias jodidų, cianidų ir tiosulfatų tirpaluose:



- $\text{AgI} \downarrow + 2\text{I}^- \rightarrow \text{AgI}_3^{2-}$,
- $\text{AgI} + 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Na}_4[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3] + 2\text{NaI}$.

Žiūrėti 2.1.1.2.1. skyriuje Ag^+ jonų atpažinimo reakcijas.

AgI kaip ir AgBr veikiami Zn milteliais ir esant 1 mol/l H_2SO_4 tirpalui skyla:



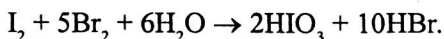
AgI atskirti nuo AgBr ir AgCl galima remiantis AgI savybe netirpti amonio NH_4OH tirpaluose.

2. Reakcija su bromo vandeniu

Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami keli lašai tiriamojo tirpalo, 8-9 lašai 1 mol/l H_2SO_4 tirpalo, apie 0,5-1 ml organinio tirpiklio (trichlormetano, benzeno, 1-pentanolio (amilo alkoholio)), 2-3 lašai bromo vandens ir gerai sumaišoma. Jeigu tiriamajame tirpale yra jodido jonų, tirpalas nusidažo violetine ar rausva spalva. Tirpalo spalvos intensyvumas priklauso nuo jodido jonų koncentracijos:



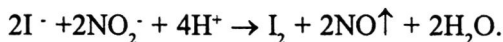
Jeigu tiriamajame tirpale yra bromo perteklius, jodas bus oksiduojamas iki jodato rūgšties, violetinė jodo spalva išnyksta:



Elementinis jodas ir elementinis bromas daug geriau tirpsta minėtuose organiniuose tirpikliuose nei vandenyje ir vandeniniuose tirpaluose. Šie tirpikliai su vandeniu nesimaišo, yra lengvesni už vandenį ir sudaro viršutinį tirpalo sluoksnį. Todėl reikia įdėmiai stebėti abiejų sluoksnių (organinio ir vandeninio) spalvas ir nesumaišyti elementinių bromo ir jodo spalvų, kurios yra intensyvios dėl didelių koncentracijų.

3. *Kalio arba natrio nitritas* rūgščioje terpėje oksiduoja jodido joną iki elementinio

jodo. Br^- ir Cl^- jonai neoksiduojami šiomis sąlygomis:



Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami 3-5 lašai tiriamojo tirpalo ir tiek pat lašų 1 mol/l H_2SO_4 tirpalo, 2 lašai krakmolo tirpalo (krakmolas yra indikatorius elementiniam jodui aptikti) ir 4-6 lašai NaNO_2 arba KNO_2 tirpalo. Jei yra jodido jonų, tirpalas nusidažo mėlynai.

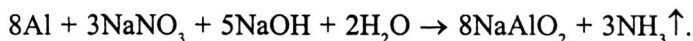
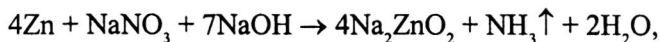
2.2.1.3. Trečioji analizinė grupė NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-

Šios grupės anijonai NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- su bario, sidabro, cinko katijonais sudaro tirpias vandenyje druskas.

2.2.1.3.1. NO_3^- jonų atpažinimo reakcijos

1. Nitratų redukavimas iki amoniako metaliniu cinku arba aliuminiu

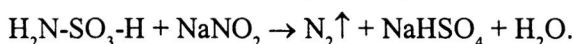
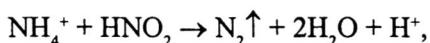
Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami keli lašai tiriamojo tirpalo ir atsargiai, kad nesudrėktų mėgintuvėlio sienelės, 10-15 lašų 6 mol/l NaOH tirpalo. Įberiamas mažas žiupsnelis cinko arba aliuminio miltelių. Ant mėgintuvėlio angos uždedamas indikatoriaus popierėlis, kurį išsiskiriantis NH_3 nudažys mėlynai. Reakcija pagreitinama mišinį šildant:



Prieš atliekant bandymą reikia patikrinti, ar nėra tirpale NH_4^+ jonų. Jei yra, jie pašalinami maišant tiriamąjį tirpalą porcelianiniame tiglyje su šarmų tirpalu, virinant, kol lakmuso popierėlis nemėlynuoja, t.y. nėra NH_4^+ jonų. Tada į likusį tirpalą dedama aliuminio arba cinko miltelių ir kaitinama toliau. Jei lakmusas nusidažo mėlynai, tiriamajame tirpale yra nitratų jonų, kuriuos reikia pašalinti.

NO_3^- jonų nustatymui šio bandymo metu trukdo tirpale esantys NO_2^- jonai. Todėl prieš šį bandymą NO_2^- jonus reikia pašalinti. Jie suskaidomi amonio druskomis, kurių perteklius po to pašalinamas su karbamiidu arba sulfaniline rūgštimi. Be to, reakcijai trukdo anijonai, kurių sudėtyje yra azoto, pavyzdžiui, SCN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ir kiti. Jie redukuojasi analogiškai nitratams ir nitritams, todėl taip pat turi būti pašalinti iš tirpalo.

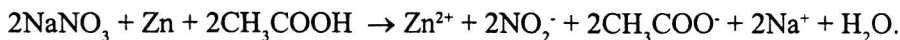
NO_2^- jonų pašalinimas iš tirpalo:



Šis nitritų skaidymo būdas yra patogiausias. Reakcijos terpė yra neutrali arba silpnai

rūgštinė (pH 6-7). Reakcijos mišinys - tiriamasis tirpalas su sulfanilo rūgštimi virinamas, kol nitritai visiškai suskyla. Norint tuo įsitikinti pridedama papildomai sulfanilo rūgšties ir pašildoma. Jei dujinis azotas nebesiskiria, manoma, kad nitritai suskaldyti.

2. Nitratų galima redukuoti iki nitritų

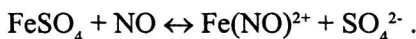
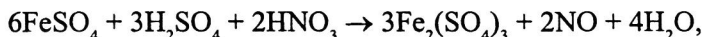


Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami 5 lašai tiriamojo tirpalo, parūgštinama CH_3COOH rūgštimi ir įmetamas nedidelis gabalėlis cinko. Reakcijos metu susidaręs NO_2^- jonas atpažįstamas kitomis jam būdingomis reakcijomis.

3. *Difenilamino reakcija.* Ant stiklo plokštelės užlašinama difenilamino $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ koncentruotoje H_2SO_4 rūgštyje tirpalo, keli lašai tiriamojo tirpalo ir sumaišoma. Esant tirpale NO_3^- jonų jis nusidažo mėlynai.

Ši reakcija tinka visiems oksidacinių savybių turintiems anijonams (MnO_4^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NO_2^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ir kitiems) nustatyti. Prieš atliekant šį bandymą tokius jonus reikia pašalinti.

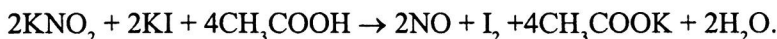
4. *Geležies (II) sulfato reakcija.* Ant stiklo plokštelės užlašinamas tiriamojo tirpalo lašas, dedamas labai mažas kristaliukas FeSO_4 ir užlašinamas lašas koncentruotos H_2SO_4 rūgšties. Jei yra NO_3^- jonų, aplink kristaliuką susidaro rudas žiedas Fe(NO)SO_4 :



Šiai reakcijai trukdo Br^- , I^- , CrO_4^{2-} , SO_3^{2-} ir $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ jonai.

2.2.1.3.2. NO_2^- jonų atpažinimo reakcijos

1. Reakcija su krakmolo tirpalu

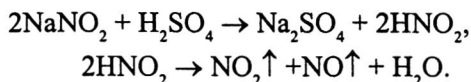


Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami 5 lašai tiriamojo tirpalo, 2-3 lašai KI tirpalo, lašas krakmolo tirpalo ir parūgštinama 2-3 lašais CH_3COOH rūgšties tirpalo. Jei yra NO_2^- jonų, išsiskyręs jodas nudažo krakmolo tirpalą mėlyna spalva.

2. *Griso reakcija.* Griso reagentas yra sulfanilo rūgšties ir 1-naftenamino tirpalas praskiestoje etano (acto) rūgštyje.

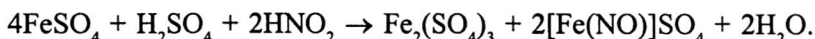
Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami keli lašai neutralaus arba CH_3COOH rūgštimi parūgštinto tiriamojo tirpalo ir apie 1-3 ml Griso reagento. Jei yra NO_2^- jonų, tirpalas parausta. Nitratai šios reakcijos nerodo. Reakcija atliekama traukos spintoje.

3. Rūgštys ardo nitritus



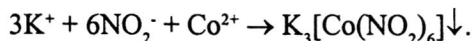
Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami keli lašai tiriamojo tirpalo, keletas lašų 1 mol/l H_2SO_4 rūgšties tirpalo ir atsargiai pašildoma. Esant tirpale NO_2^- jonams, išsiskiria rudos NO_2 dujos ir bespalvės NO dujos. Šie oksidai drėgną lakmuso popierėlį nudažo raudonai.

4. *Reakcija su geležies sulfatu.* Geležies sulfatas su nitritais sudaro rudos spalvos druskos žiedą H_2SO_4 ar CH_3COOH rūgštimi parūgštintuose tirpaluose:



Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įdedamas labai mažas FeSO_4 kristaliukas, įlašinami keli lašai koncentruotos CH_3COOH rūgšties, ir mėgintuvėlio sienoje pilamas tiriamasis tirpalas. Po kurio laiko dviejų skysčių susilietimo vietoje atsiranda rudas, su violetiniu atspalviu (dėl susidariusių Fe^{3+} jonų) žiedas.

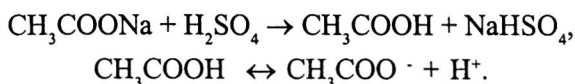
5. Reakcija su $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$



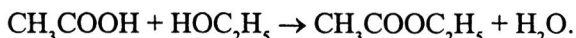
Reakcijos atlikimas. Į kelis lašus tiriamojo tirpalo, kuriame gali būti NO_2^- anijonų, lašinti kelis lašus $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ tirpalo, porą lašų praskiestos CH_3COOH rūgšties ir keletą lašų KCl tirpalo. Jei yra nitrito jonų, iškrenta geltonos $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ nuosėdos.

2.2.1.3.3. CH_3COO^- jonų atpažinimo reakcijos

1. *Koncentruota H_2SO_4 rūgštis* kambario temperatūroje, o praskiesta šildant išskiria iš acetato tirpalo būdingo kvapo CH_3COOH rūgštį, kuri virš mėgintuvėlio angos laikomą drėgną lakmuso popierėlį nudažo raudonai:

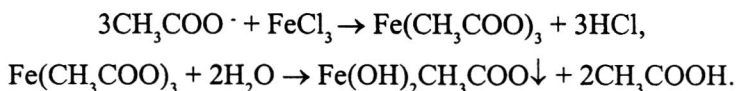


2. *Etilacetato susidarymo reakcija.* Koncentruotos H_2SO_4 rūgštis aplinkoje paveikus acetatą etanolio (paveikus kitu, pavyzdžiui, izo-propanolio, butanolio, pentanolio ir panašiu kitu alkoholiu, susidaro kiti etano (acto) rūgšties esteriai), susidaro etilacetatas, etano (acto) rūgšties etilo esteris. Ši medžiaga turi būdingą vaisių kvapą:



Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinama 10-15 lašų tiriamojo tirpalo, 4 lašai etanolio, 2-3 lašai pentanolio (amilo alkoholio) ir 7-8 lašai koncentruotos H_2SO_4 rūgšties. Reakcijos mišinys atsargiai pašildomas vandens vonioje keletą minučių ir išpilamas į stiklinę su šaltu vandeniu. Etilacetatas atpažįstamas iš būdingo vaisių kvapo.

2. Reakcija su FeCl_3



Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami keli lašai tiriamojo tirpalo ir keli lašai FeCl_3 tirpalo. Tirpalas nusidažo raudonai ruda geležies (III) acetatui $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ būdinga spalva. Mišinį praskiedus distiliuotu vandeniu ir pavirinus vyksta šio junginio hidrolizė, susidaro rusvos, kai kada rudos bazinės druskos nuosėdos. Kartais per ilgai pavirinus hidrolizė įvyksta iki galo ir susidaro rudas geležies III hidroksidas $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Šiai reakcijai trukdo CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} ir kiti jonai, kuriuos galima atskirti pridėjus į neutralų tirpalą AgNO_3 tirpalo.

2.2.1.3.4. Anijonų mišinio analizė

Daugelis anijonų vieni kitų reakcijoms netrukdo, todėl tame pačiame tirpale juos visus galima rasti atskiromis kiekvienam iš jonų būdingomis reakcijomis. Tačiau prieš pradedant anijonų analizę tikslinga atlikti reakcijas su šiais reagentais.

1. *Bario chloridas BaCl_2 nusodina I anijonų grupę* (2.3 lentelė). Susidariusios baltos nuosėdos rodo, kad tirpale yra I grupės anijonų. $\text{B}_2\text{O}_3^{2-}$ ir BO_2^- anijonai sudaro bario druskas tik pakankamai didelės koncentracijos tirpaluose. Jei tiriamasis tirpalas rūgštus (tikrinama lakmuso popierėliu), tai jis neutralizuojamas $\text{Ba}(\text{OH})_2$ tirpalu.

2. *Sidabro nitratas AgNO_3 su II grupės anijonais sudaro nuosėdas*, netirpias vandenyje ir praskiestoje HNO_3 rūgštyje.

Reakcija atliekama į keletą lašų tiriamojo tirpalo įlašinus AgNO_3 tirpalo. Jeigu susidaro

nuosėdos, jas tirpiname praskiestoje HNO_3 rūgštyje. Jeigu nuosėdos netirpsta, vadinasi yra II grupės anijonų. Su $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ gali iškristi Ag_2S nuosėdų, su NO_3^- - elementinės sieros nuosėdų.

3. *Tirpios švino druskos sudaro mažai tirpius vandenyje junginius su šiais anijonais:* Cl^- , Br^- , F^- , S^{2-} , I^- , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} .

4. *Magnezijos mišinys* $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ sudaro mažai tirpias druskas su F^- , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} anijonais.

5. *Atliekamas preliminarus anijonų reduktorių patikrinimas.*

5.1. *KMnO_4 , rūgščioje terpėje blunka reaguodamas su šiais jonais:* Cl^- , Br^- , S^{2-} , I^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Reakcijos atlikimas. Į keletą lašų KMnO_4 tirpalo įlašinama po kelis lašus 1 mol/l H_2SO_4 rūgšties ir tiriamojo tirpalo. Pašildoma kelias minutes vandens vonioje. Jei tirpalas išblunka, tai tiriamajame tirpale gali būti anksčiau minėtų anijonų.

5.2. *Jodo tirpalas netenka spalvos reaguodamas su šiais anijonais:* S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, AsO_3^{3-} .

Reakcijos atlikimas. Parūgštinus tiriamąjį tirpalą keliais lašais 1 mol/l H_2SO_4 rūgšties tirpalo lašinamas jodo tirpalas, kuriame jau yra 1-2 lašai krakmolo tirpalo. Jeigu mėlyna spalva dingsta, tai tiriamajame tirpale gali būti minėti anijonai.

6. *Atliekamas preliminarus anijonų oksidatorių patikrinimas.*

Reakcijos atlikimas. Į kelis lašus tiriamojo tirpalo įlašinami keli lašai 1 mol/l H_2SO_4 rūgšties tirpalo, keli lašai benzeno, trichlormetano (chloroformo) arba kito organinio tirpiklio (neturi tirpti vandenyje, todėl propanonas (acetonas) ir žemieji alkoholiai netinka) ir keli lašai KI tirpalo. Jei mišinį supurčius organinis sluoksnis nusidažo violetine ar rausva I_2 spalva, tai yra anijonų-oksidatorių (NO_2^- , MnO_4^- ar kitų).

7. *Preliminariai patikrinamas jonų, reakcijos su 1 mol/l H_2SO_4 rūgštimi metu sudarančių dujinius produktus, buvimas.*

Reakcijos atlikimas. Į kelis lašus tiriamojo tirpalo įpilama keli lašai 1 mol/l H_2SO_4 rūgšties tirpalo ir atsargiai supurtoma. Jeigu dujos neišsiskiria, tirpalas pašildomas. Besiskiriančios dujos rodo esant bent vieną iš šių anijonų: S^{2-} , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^- .

2.3. Nežinomos sudėties katijonų ir anijonų mišinio analizė

1. Pasiruošimas sistemei analizei

- Jeigu tiriamojo tirpalo terpė rūgšti, tai tirpale gali būti nepatvarių rūgščių anijonų: CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

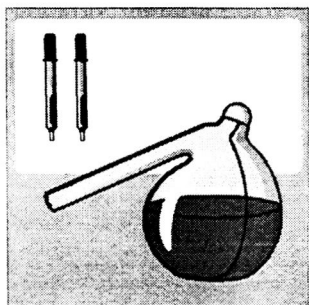
2.5 lentelė. Būdingos katijonų degimo spalvos

Liepsnos nudažymas	Katijonai
Žiūrint pro kobalto stiklą arba indigo prizmę – violetinė	K^+ , Rb^+ , Cs^+
Ryškiai geltona	Na^+
Plytinė raudona	Ca^{2+}
Karmino raudona	Sr^{2+} , Li^+
Žalsvai geltona	Ba^{2+}
Žalsvai mėlyna arba žalia	Cu^{2+} , Tl^{3+} , Bi^{3+}
Žydra	$\text{As}^{\text{III-V}}$, $\text{Sb}^{\text{III-V}}$, Pb^{2+}
Ryškiai mėlyna	Cu^{2+} , Se^{IV}

- Pagal būdingą kvapą galima spręsti apie NH_4^+ , CH_3COO^- , S^{2-} jonų buvimą.
- Pagal būdingą spalvą galima spręsti apie Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ir kitų jonų buvimą.
- Liepsnos nudažymas. Iškaitinta švari viela (atkreipkite dėmesį į tai, iš kokio metalo pagaminta viela) suvilgoma tiriamuoju tirpalu ir kaitinama degiklio liepsnoje.

2. Sisteminė analizė

- Sisteminė analizė dažniausiai pradedama katijonų radimu pagal bendrą 2.1.1.9 skyriuje aprašytą I, II, III, IV, V, VI analizinių katijonų grupių analizės eigą.
- Po to tyrinėjami anijonai pagal 2.2.1.3.4 skyriuje pateiktas preliminaras reakcijas, kiekvieno iš anijonų buvimą patikrinant jam būdingomis reakcijomis.
- Nežinomos medžiagos analizė atliekama tol, kol gaunamas dėstytojo patvirtinimas, kad analizės rezultatai yra teisingi.



3

KIEKYBINĖ ANALIZĖ

Kiekybinės analizės tikslas – medžiagos sudėtinių dalių santykio nustatymas, kai randama medžiagos procentinė sudėtis, tirpalo koncentracija ir kt. Šios analizės metu atliekamos tos pačios cheminės reakcijos kaip ir kokybinėje analizėje, tik jų atlikimas turi būti daug tikslesnis.

Kiekybinėje analizėje naudojami įvairūs metodai. Gravimetrijos ir titrimetrijos teorija išnagrinėta 6 ir 7 skyriuose, o šiame skyriuje pateiksime praktinių darbų pavyzdžius.

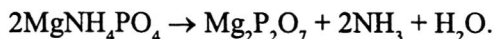
3.1. Gravimetrinės analizės pavyzdžiai

3.1.1. Magnio gravimetrinė analizė

Magnis Mg nusodinamas pridėjant į jo rūgštų tirpalą fosfatų ir mišinį neutralizuojant amoniaku:



Kaitinamas magnio amonio fosfatas virsta magnio pirofosfatu:



Šiuo metodu nustatant magnį trukdo visų grupių katijonai, išskyrus šarminių metalų katijonus, todėl prieš atliekant analizę trukdančius katijonus reikia atskirti.

Analizės atlikimas. Gautas analizei tirpalas skiedžiamas matavimo kolboje iki 100 ml, sumaišomas ir pipete paaimama po 15-20 ml šio tirpalo į dvi 300-400 ml talpos stiklines. Į kiekvieną stiklinę įpilama po 50 ml distiliuoto vandens, 3-5 ml 6 mol/l HCl tirpalo ir 10-15 ml 20 % NH_4Cl tirpalo. NH_4Cl tirpalas naudojamas tam, kad neutralizuojant amoniaku neišsiskirtų $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nuosėdos. Į taip paruoštą tirpalą pilama 25-30 ml 10 % Na_2HPO_4 tirpalo. Jei neišsiskiria nuosėdos, tirpalas parūgštinamas keliais lašais koncentruotos HCl rūgšties. Stiklinės statomos į vandens vonią, pašildoma iki 50 °C, įlašinami 2-

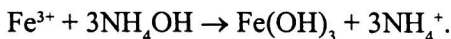
3 lašai metiloranžinio ir intensyviai maišant lašinamas 2 % NH_4OH tirpalas. Maišant retkarčiais reikia lazdele paliesti stiklinės sienelę, kad prasidėtų kristalizacija. Kai ant stiklinės sienelių pasirodo pirmieji kristalai, stengiamasi daugiau nepaliesti stiklinės sienelių lazdele, kad prie jų kiek galima mažiau priliptų nuosėdų. NH_4OH tirpalas lašinamas, kol raudona metiloranžinio spalva virsta geltona. Tada stiklinės laikomos šaltai 1,5-2 val. Po 2 val. į tirpalą įpilama apie 10-15 ml pusiau praskiesto NH_4OH tirpalo, gerai išmaišoma ir paliekama nusistovėti 2 val. Nuosėdos filtruojamos pro tankų bepelenį filtrą ir plaunamos šaltu 1 % NH_4OH tirpalu, kol nutekančiame, nitrato rūgštimi HNO_3 parūgštiname filtrate nebelieka Cl^- jonų, kurių buvimas tikrinamas 2.2.1.2.2 skyriuje aprašytoje reakcijoje AgNO_3 tirpalu.

Praplautos nuosėdos džiovinamos, sudeginamos ir kaitinamos iki pastovaus svorio elektrinėje krosnyje 1000-1100 °C temperatūroje.

Duomenų skaičiavimo pavyzdžiai pateikti 6.7.4 skyriuje.

3.1.2. Geležies gravimetrinė analizė

Geležis nusodinama amonio hidroksidu NH_4OH :



Kaitinant geležies hidroksidas suskyla:



Nustatant geležį šiuo metodu trukdo Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} katijonai, kurie reaguodami su NH_4OH taip pat sudaro netirpius hidroksidus.

Analizės atlikimas. Gautas analizei tirpalas praskiedžiamas matavimo kolboje iki 100 ml, sumaišomas ir pipete paimama po 15-20 ml šio tirpalo į dvi 300-400 ml talpos stiklines. Jei tirpale yra Fe^{2+} jonų, juos reikia suoksidinti iki Fe^{3+} jonų, nes tik trivalentė geležis nusodinama NH_4OH . Fe^{2+} , oksidinama iki Fe^{3+} į tirpalą įlašinus 2 lašus koncentruotos HNO_3 ir kaitinant iki užvirimo. Į karštą tirpalą pilama pusiau praskiesto NH_4OH tirpalo, kol atsiranda amoniako kvapas. Tirpalui ataušus, įpilama 5-6 ml NH_4OH tirpalo perteklius, nuosėdos gerai sumaišomos stikline lazdele ir praskiedžiama 70-80 ml karšto distiliuoto vandens. Po 5 min. filtruojama per retą (raudona juosta) bepelenį filtrą. Nuosėdos plaunamos karštu distiliuotu vandeniu arba 1-2 % NH_4NO_3 tirpalu, kol filtrate, parūgštiname HNO_3 , nelineka Cl^- jonų. Cl^- jonų buvimas tikrinamas kaip ir 3.1.1 bandyme.

Nuosėdos su filtru džiovinamos, sudeginamos tiglyje ir kaitinamos iki pastovaus svorio.

Duomenys skaičiuojami taip, kaip aprašyta 6.7.4 skyriaus pavyzdžiuose.

3.1.3. Sieros kiekio vilnoje nustatymas

Metodas pagrįstas keratino suskaldymu ir sieros suoksidinimu iki sulfatų, kurie nusodinami bario chloridu BaCl_2 . Prieš analizę tiriamosios medžiagos bandiniai turi būti nuriebinėti ir praplauti.

Analizės atlikimas. Maždaug 0,3 g tiriamosios medžiagos sverama analizinėmis svarstyklėmis, suberiama į Kjeldalio kolbą, įpilama 10 ml mišinio, sudaryto iš 5 ml 72 % perchlorato rūgšties HClO_4 ir 5 ml koncentruotos nitrato rūgšties HNO_3 , kurios tankis 1,53 g/ml. Į kolbą įmetami keli $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ kristalai - indikatorius. Kjeldalio kolba užkemšama Kjeldalio kamščiu ir kaitinama ant elektrinės krosnelės traukos spintoje. Oranžinės spalvos dichromato jonas $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, būdamas oksidatoriumi, redukuojasi iki chromo jono Cr^{3+} , kuris yra žalios spalvos. Maždaug po 15 min. žalsva spalva pakinta oranžine. Tai rodo, kad tiriamoji medžiaga yra visiškai suoksidinta. Kolba kaitinama dar 3 min. po šio spalvos pakitimo, po to nukeliama nuo krosnelės ir atvėsinama.

Atvėsęs tirpalas kiekybiškai perpilamas į konusinę kolbutę. Prieš tai Kjeldalio kolba kelis kartus praplaunama distiliuotu vandeniu. Po to į karštą tirpalą pilama 10 ml karšto 10 % BaCl_2 tirpalo, kad siera nusėstų BaSO_4 pavidalu.

Gautas tirpalas kaitinamas 1 val., kad susidarytų stambesnės nuosėdos, ir paliekamas 3 val. nuosėdoms nusėsti. Tada nuosėdos filtruojamos per filtrą (mėlyna juosta), išdžioviną 105 °C temperatūroje iki pastovaus svorio. Kolbutė ir nuosėdos gerai praplaunamos distiliuotu vandeniu.

Filtru su nuosėdomis patalpinamas į biuską, išdžioviną 105 °C temperatūroje iki pastovaus svorio. Biuskas su filtru ir nuosėdomis džiovinamas 105 °C temperatūroje iki pastovaus svorio.

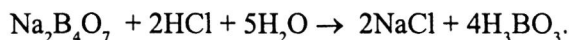
Duomenys skaičiuojami taip, kaip nurodyta 6.7.4 skyriaus pavyzdžiuose.

3.2. Titrimetrinės analizės pavyzdžiai

3.2.1. Rūgštinis-bazinis titravimas

3.2.1.1. HCl tirpalo molinės ekvivalentų (normalinės) koncentracijos ir titro nustatymas natrio tetraboratu

HCl tirpalo molinę ekvivalentų (normalinę) koncentraciją ir titrą galima nustatyti naudojant pradine medžiaga natrio tetraboratą $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Jis su HCl rūgštimi reaguoja pagal lygtį:



Analizės atlikimas. Ruošiama 250 ml 0,05 mol/l $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ tirpalo. Analizinėmis svarstyklėmis pasveriami 4,7680 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$, supilama į švarią sausą 100 ml stiklinę ir ištirpinama karštame distiliuotame vandenyje. Gautas tirpalas atšaldomas iki kambario temperatūros, kiekybiškai pernešamas į 250 ml matavimo kolbą ir praskiedžiamas distiliuotu vandeniu iki žymos. Po to kolba užkemšama kamščiu ir kelis kartus ją apverčiant tirpalas sumaišomas.

Titravimui į švarią kūginę kolbutę pipete pamatuojama 25 ml paruošto $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ tirpalo, įlašinami 1-2 lašai metiloranžinio tirpalo ir titruojama HCl tirpalu iki oranžinės spalvos.

Užrašomas HCl tirpalo tūris, sunaudotas 25 ml natrio tetraborato tirpalui nutitruoti. Titravimas kartojamas tris kartus. Iš trijų panašių rezultatų apskaičiuojamas aritmetinis vidurkis $V(\text{HCl})\text{ml}$.

Duomenų tvarkymas. HCl rūgšties molinė ekvivalentų koncentracija skaičiuojama pagal lygtį:

$$c_{\text{E,HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = c_{\text{E,Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} \cdot V_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7};$$

čia c_{E} - medžiagos molinė ekvivalentų koncentracija, mol/l;
 V – tūris, ml.

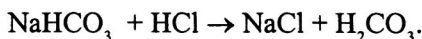
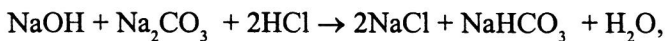
HCl rūgšties titras skaičiuojamas pagal lygtį:

$$T_{\text{HCl}} = \frac{E_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{E,HCl}}}{1000} \text{ g/ml};$$

čia E_{HCl} - HCl rūgšties ekvivalento molio masė.

3.2.1.2. Šarminių metalų hidroksidų ir karbonatų nustatymas mišinyje

Natrio šarmas, reaguodamas su ore esančiu anglies dioksidu, virsta natrio karbonatu. Todėl dažnai tenka nustatyti juos viename mišinyje. Titruojant tokį mišinį HCl rūgšties tirpalu vyksta dvi reakcijos:



Vykstant pirmajai reakcijai, indikatoriumi naudojame fenolftaleiną. Jis nudažo tirpalą violetine spalva, kai tirpalo pH > 10. Pasibaigus pirmajai reakcijai, kai HCl rūgšties tirpalas neutralizuoja visą natrio šarmą ir karbonatas virsta vandeniliokarbonatu, fenolftaleinas netenka spalvos. Reakcijos metu susidaręs NaHCO_3 hidrolizuoja, kai pH 8,32. Į tą patį tirpalą įlašiname metiloranžinio. Tirpalas nusidažo gelsva spalva. Titruojant toliau vyksta antroji reakcija. HCl rūgšties tirpalas sunaudojamas

vandeniliokarbonato neutralizacijai. Vandeniliokarbonatas virsta anglies rūgštimi, kai pH 3,57, metiloranžinis nudažo tirpalą rausva spalva.

Nustačius HCl rūgšties tūrį, sunaudotą šarmui neutralizuoti, galima apskaičiuoti procentinį natrio šarmo ir natrio karbonato kiekį mišinyje.

Analizės atlikimas. Svėrimo indelyje analizinėmis svarstyklėmis tiksliai pasveriamas ~1 g tiriamojo (prekybinio) natrio šarmo. Pasvertas kiekis suberiamas į 250 ml matavimo kolbą ir tirpinamas distiliuotame (virintame, neturinčiame CO₂) vandenyje. Tirpalas praskiedžiamas iki žymos ir gerai sumaišomas. Į kūginę kolbą pipete imama 25 ml paruošto tirpalo, įlašinami 1-2 lašai fenolftaleino, praskiedžiama distiliuotu vandeniu iki 100 ml ir titruojama HCl tirpalu, kol nuo vieno lašo išnyksta raudona spalva. Į tą patį tirpalą pridedama 1-2 lašai metiloranžinio ir titruojama toliau, iki atsiranda rausva spalva.

Duomenų tvarkymas. Procentinė medžiagos sudėtis (% , m/m) skaičiuojama pagal lygtį:

$$\omega = \frac{V_1 \cdot c_{E, \text{HCl}} \cdot E \cdot V \cdot 100}{V_2 \cdot 1000 \cdot m};$$

čia V_1 - HCl tūris, sunaudotas karbonatams nutitruoti;
 $c_{E, \text{HCl}}$ - HCl molinė ekvivalentų koncentracija;
 E - nustatomosios medžiagos ekvivalentas;
 V - matavimo kolbos tūris;
 V_2 - titravimui paimtas tiriamojo tirpalo tūris;
 m - pasvertas tiriamojo NaOH kiekis.

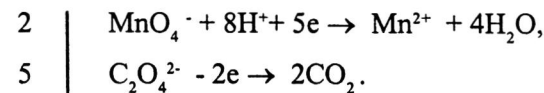
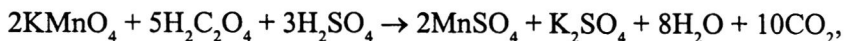
3.2.2. Oksidacinis-redukcinis titravimas

3.2.2.1. KMnO₄ tirpalo molinės ekvivalentų koncentracijos ir titro nustatymas H₂C₂O₄ rūgštimi

Permanganometrijoje reakcijos dažniausiai atliekamos rūgščioje terpėje, kur KMnO₄ oksidacijos-redukcijos potencialas didesnis nei šarminėje. Be to, skaidriame tirpale lengvai pastebimas jo spalvos pakitimas ir tiksliai nustatoma reakcijos pabaiga. Oksiduojant silpnai rūgščioje arba neutralioje terpėje visada susidaro rudos MnO₂ nuosėdos, kurios trukdo nustatyti reakcijos pabaigą. Permanganometrijoje tirpalų parūgštinimui tinkamiausia yra H₂SO₄ rūgštis.

Atliekant analizę šiuo metodu indikatorius yra pats KMnO₄, kurio tirpalas yra violetinis, kaip ir MnO₄⁻ anijonas. Po reakcijos susidaręs divalenčio Mn²⁺ katijonas yra beveik bespalvis.

KMnO₄ tirpalo molinei ekvivalentų koncentracijai nustatyti tinkamiausios medžiagos yra oksalo rūgštis H₂C₂O₄ × 2H₂O arba natrio oksalatas Na₂C₂O₄. Oksalo rūgštis ir kalio permanganato sąveiką galima aprašyti oksidacijos redukcijos lygtimi:



Permanganometrija naudojama nustatant kraujyje šlapimo rūgštis, C₃H₄O₃N₄, Ca²⁺, K⁺ ir oksidacinio fermento, katalizės kiekius, sanitarijos-higienos analizėje, atliekant geriamojo vandens analizę ir t.t.

Analizės atlikimas. Paruošiamas 250 ml 0,01 mol/l H₂C₂O₄ rūgštis tirpalas.

Tiksliai pasvertas, perkristalintas, išvalytos H₂C₂O₄ rūgštis kiekis ištirpinamas 250 ml talpos matavimo kolboje, nedideliame distiliuoto vandens tūryje. Po to tirpalas skiedžiamas distiliuotu vandeniu iki žymos ir, užkimšus kolbą kamščiu, gerai sumaišomas.

Į 200 ml kūginę kolbą pipete pamatuojama 25 ml H₂C₂O₄ rūgštis tirpalo, pridedama 10 ml (pamatuotos matavimo cilindru) praskiestos (1:4) H₂SO₄ rūgštis ir, pašildžius iki 70–80 °C, titruojama KMnO₄ tirpalu. Titravimo pradžioje KMnO₄ tirpalas lašinamas lašais. Pirmųjų KMnO₄ tirpalo lašų spalva pradingsta lėtai, bet susidarius Mn²⁺ jonams reakcija pagreitinėja, o esant 70 °C tirpalo temperatūrai vyksta akimirksniu. Jeigu titruojant tirpalas atšąla, jį reikia vėl pašildyti. Titravimas baigiamas, kai atsiradusi rausva tirpalo spalva nepradingsta 1-2 minutes. Kartais tirpalas ne tik nusidažo, bet ir drumsčiasi. Tai reiškia, kad pridėta nepakankamai H₂SO₄ rūgštis ir susidaro MnO₂. Tokiu atveju reikia pridėti 2-3 ml H₂SO₄ rūgštis tirpalo, kad drumstumas pranyktų.

Titruojama ne mažiau kaip tris kartus. Titravimui sunaudotas KMnO₄ tirpalo tūris nustatomas pagal viršutinį biuretės meniską, nes tirpalas spalvotas. Iš trijų titravimų duomenų apskaičiuojamas aritmetinis vidurkis.

Duomenų tvarkymas. Ruošiant 250 ml 0,01 mol/l H₂C₂O₄ rūgštis tirpalą (jos pasverta 0,3183 g) tirpalo molinė ekvivalentų koncentracija bus:

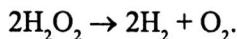
$$c_{\text{E}, \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{0,3183}{63,03} = 0,0202 \text{ mol/l}.$$

KMnO₄ titras skaičiuojamas pagal lygtį:

$$T_{\text{KMnO}_4} = \frac{E_{\text{KMnO}_4} \cdot c_{\text{E}, \text{KMnO}_4}}{1000} = \frac{31,61 \cdot 0,0198}{1000} = 0,000626 \text{ g/l}.$$

3.2.2.2. Vandenilio peroksido kiekio nustatymas

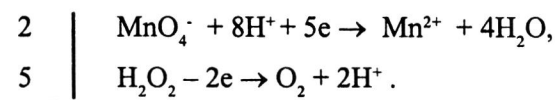
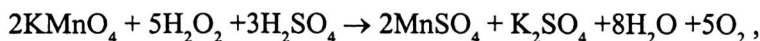
Vandenilio peroksidas yra nepatvarus junginys: veikiamas šviesos, šilumos ir ypač katalizatorių (pavyzdžiui, MnO_2) suskyla:



Vandenilio peroksidas, priklausomai nuo reakcijos komponentų kilmės ir terpės, gali pasižymėti oksidacinėmis arba redukcinėmis savybėmis. Reaguodamas kaip oksidatorius jis prisijungia du elektronus: deguonies atomai, kurių oksidacinis laipsnis lygus -1 , redukuojasi ir jų oksidacijos laipsnis tampa lygus -2 :



Vandenilio peroksidas, dalyvaudamas reakcijoje su stipresniu oksidatoriumi (pavyzdžiui, KMnO_4) reaguoja kaip reduktorius. Kalio permanganatas rūgščioje terpėje oksiduoja vandenilio peroksidą iki deguonies ir vandens, o pats redukuojasi iki Mn^{2+} druskos pagal lygtį:



Iš oksidacijos-redukcijos reakcijos lygties matome, kad vandenilio peroksido ekvivalento molio masė yra lygi pusei jo molekulinės masės.

Analizės atlikimas. 1 ml tiriamojo vandenilio peroksido įpilamas į 250 ml tūrio matavimo kolbą, praskiedžiama distiliuotu vandeniu iki žymos ir sumaišoma.

Į kūginę kolbą pipete pamatuojama 20 ml praskiesto vandenilio peroksido tirpalo ir, pridėjus 3 ml praskiestos (1:4) H_2SO_4 rūgšties tirpalo, titruojama KMnO_4 tirpalu iki rausvos spalvos.

Duomenų tvarkymas. Vandenilio peroksido procentinė dalis (%) skaičiuojama pagal lygtį:

$$\omega = \frac{V_{\text{KMnO}_4} \cdot c_{E, \text{KMnO}_4} \cdot E_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot V_1 \cdot 100}{V_2 \cdot V_3};$$

čia V_{KMnO_4} - KMnO_4 tirpalo tūris, sunaudotas nutitruoti praskiesto vandenilio peroksido tirpalui;

c_{E, KMnO_4} - KMnO_4 tirpalo molinė ekvivalentų koncentracija;

$E_{\text{H}_2\text{O}_2}$ - vandenilio peroksido ekvivalento molio masė;

V_1 - matavimo kolbos tūris;

V_2 - titravimui pipete paimtas praskiesto H_2O_2 tirpalo tūris ml;

V_3 - H_2O_2 tūris ml, įpiltas į 250 ml matavimo kolbą.

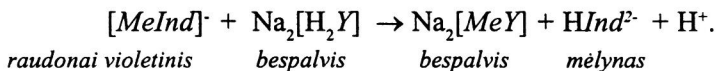
3.2.3. Kompleksonometrinis titravimas

3.2.3.1. Kompleksonometrinis vandens kietumo nustatymas

Bendrą vandens kietumą sąlygoja Ca^{2+} ir Mg^{2+} jonų kiekis tirpale. Kompleksonas III (trilonas B) sudaro vandenyje tirpius kompleksinius junginius su įvairiais divalenčių ir trivalenčių metalų katijonais: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} ir kai kuriais kitais. Šie kompleksiniai junginiai yra įvairaus patvarumo ir su kiekvienu katijonu jungiasi tik esant tam tikrai pH vertei.

Įpylus į tiriamąjį tirpalą indikatoriaus, katijonas su juo sudaro nepatvarų kompleksinį junginį, kurį kompleksonas III (trilonas B) suardo ir sudaro kitos spalvos kompleksinį junginį. Spalvos pasikeitimas parodo ekvivalentinį tašką. Ca^{2+} ir Mg^{2+} jonų suminiui kiekiui nustatyti indikatoriumi naudojamas eriochromo juodasis T, o Ca^{2+} nustatyti - mureksidas. Tam tikro jono nustatymas atliekamas esant tokiai pH vertei, kai šis jonas sudaro su kompleksonu III patvaresnį junginį negu su indikatoriumi.

Pažymėję kompleksoną III $Na_2[H_2Y]$, o eriochromo juodojo T kompleksinį junginį su $Me^{2+} - [MeInd]^-$, kompleksonometrinio titravimo metu vykstančias reakcijas užrašyti galima taip:



arba su Ca^{2+} jonu :



Į analizuojamąjį vandenį įlašinus kelis lašus eriochromo juodojo T tirpalo, jis su Ca^{2+} ir Mg^{2+} sudarys nepatvarų kompleksinį raudonai violetinės spalvos junginį. Gautą tirpalą titruojant kompleksono III tirpalu šie junginiai suyra ir susidaro nauji patvaresni bespalviai Ca^{2+} ir Mg^{2+} kompleksiniai junginiai su kompleksonu III.

Ekvivalentiniame taške raudonai violetinė spalva keičiasi mėlyna. Atsipalaidavęs eriochromo juodasis T lieka tirpale ir nudažo jį melsva spalva.

Analizės atlikimas. Vandens kietumo nustatymui imama 10 ml tiriamojo vandens, praskiedžiama distiliuotu vandeniu iki ~ 50 ml titravimui skirtoje kolboje. Pridedama 5 ml buferinio tirpalo ir 10-20 mg indikatoriaus eriochromo juodojo T. Tirpalas maišant titruojamas 0,01 mol/l kompleksono III tirpalu, kol raudona spalva pereina į violetinę spalvą ir pagaliau į mėlyną. Titravimas baigiamas, kai nuo vieno lašo kompleksono III tirpalo violetinis tirpalas pamėlynuoja. Paskutinius kompleksono III lašus reikia pridėti

neskubant. Užrašoma, kiek ml kompleksono III sunaudota titravimui V . Titruojama tris kartus. Skaičiuojamas titravimo metu gautų rezultatų aritmetinis vidurkis.

Duomenų tvarkymas. Bendras vandens kietumas išreiškiamas Ca^{2+} ir Mg^{2+} jonų milimolių skaičiumi 1 litre vandens:

$$K_B = \frac{c_E \cdot V}{V_1} \cdot 1000 \text{ mmol/l};$$

čia K_B - bendras vandens kietumas mmol/l;
 V - titravimui sunaudoto kompleksono III tūris;
 V_1 - analizei paimto vandens tūris;
 c_E - kompleksono III tirpalo molinė ekvivalentų koncentracija, mol/l.

3.2.3.2. Kalcio kiekio nustatymas tirpale esant magnio jonams

Analizės atlikimas. 20 ml tiriamojo tirpalo praskiedžiama distiliuotu vandeniu iki ~ 50 ml titravimui skirtoje kolboje. Pridedama 2 ml 20 % NaOH tirpalo ir 10-20 mg mureksido. Titruojama 0,01 mol/l kompleksono III tirpalu.

Duomenų tvarkymas. Kalcio kiekis apskaičiuojamas pagal tą pačią lygtį kaip ir pirmajame bandyme.

3.2.4. Tirpalų pH ir jų buferinės talpos nustatymas

3.2.4.1. Buferinių tirpalų pH priklausomybė nuo komponentų koncentracijų santykio ir praskiedimo

Analizės atlikimas. 3 mėgintuvėliuose paruošiami trys buferiniai tirpalai:

1 buferinis tirpalas 9 ml 0,1 mol/l CH_3COOH ir 1 ml 0,1 mol/l CH_3COONa ,

2 buferinis tirpalas 5 ml 0,1 mol/l CH_3COOH ir 5 ml 0,1 mol/l CH_3COONa ,

3 buferinis tirpalas 1 ml 0,1 mol/l CH_3COOH ir 9 ml 0,1 mol/l CH_3COONa .

Šie trys buferiniai tirpalai praskiedžiami ir paruošiami kiti buferiniai tirpalai:

4 buferinis tirpalas 8 ml H_2O ir 1 ml pirmojo buferinio tirpalo,

5 buferinis tirpalas 8 ml H_2O ir 1 ml antrojo buferinio tirpalo,

6 buferinis tirpalas 8 ml H_2O ir 1 ml trečiojo buferinio tirpalo.

I visus šešis buferinius tirpalus įlašinama po 3 lašus universalaus indikatoriaus.

Duomenų tvarkymas. Lyginant 1, 2 ir 3 buferinių tirpalų spalvą daroma išvada apie pH priklausomybę nuo komponentų, sudarančių buferinį tirpalą, santykio. Išvada patvirtinama apskaičiavus šių tirpalų pH.

Lyginant 1 ir 4, 2 ir 5, 3 ir 6 buferinių tirpalų spalvas daroma išvada apie praskiedimo įtaką buferinių tirpalų pH.

3.2.4.2. Buferinės talpos nustatymas

Analizės atlikimas. Dviejose kolbutėse paruošiamas buferinis tirpalas: x ml 0,1 mol/l CH_3COOH ir y ml 0,1 mol/l CH_3COONa . Į vieną kolbutę įlašinami 3 lašai indikatoriaus metiloranžinio ir titruojama 0,1 mol/l HCl tirpalu iki rausvai oranžinės spalvos, tada pH_1 3,4. Į antrą kolbutę įlašinami 3 lašai metilraudonojo ir titruojama 0,1 mol/l NaOH tirpalu iki silpnos geltonos spalvos, tada pH_1 6,3.

Duomenų tvarkymas. Pagal $\text{pH} = \text{p}K_r - \lg \frac{c_r}{c_{dr}}$ lygtį skaičiuojamas buferinio tirpalo pH. Šioje lygtyje vietoje koncentracijų santykio galima įrašyti tūrių santykį, kadangi tirpalų, iš kurių ruošiami buferiniai tirpalai, koncentracijos yra lygios. CH_3COOH rūgšties disociacijos konstanta $K_r = 1,85$

$\cdot 10^{-5}$. Naudojant $\Pi_r = \frac{V_r \cdot c_r}{(\text{pH} - \text{pH}_1) \cdot V}$ lygtį skaičiuojama rūgštinė buferinė

talpa, o pagal $\Pi_s = \frac{V_s \cdot c_s}{(\text{pH} - \text{pH}_1) \cdot V}$ lygtį skaičiuojama šarminė buferinė talpa.

PRIEDAI

1 lentelė. Tirpalų tankio priklausomybė nuo koncentracijos, kai temperatūra 20 °C

Koncentracija % (m/m)	Tankis g/ml g/ml	Koncentracija % (m/m)	Tankis g/ml	Koncentracija % (m/m)	Tankis g/ml
HCl					
1	2	3	4	5	6
1	1,0032	14	1,0675	28	1,1392
2	1,0082	16	1,0776	30	1,1493
4	1,0181	18	1,0878	32	1,1593
6	1,0279	20	1,0980	34	1,1691
8	1,0376	22	1,1083	36	1,1789
10	1,0474	24	1,1187	37	1,1900
12	1,0574	26	1,1290		
H₂SO₄					
1	1,0051	35	1,2599	69	1,5989
3	1,0184	37	1,2769	71	1,6221
5	1,0317	39	1,2941	73	1,6456
7	1,0453	41	1,3116	75	1,6692
9	1,0591	43	1,3294	77	1,6927
11	1,0731	45	1,3476	79	1,7158
13	1,0874	47	1,3663	81	1,7383
15	1,1020	49	1,3854	83	1,7594
17	1,1168	51	1,4049	85	1,7786
19	1,1318	53	1,4248	87	1,7951
21	1,1471	55	1,4453	89	1,8087
23	1,1626	57	1,4662	91	1,8195
25	1,1783	59	1,4875	93	1,8279
27	1,1942	61	1,5091	95	1,8337
29	1,2104	63	1,5310	97	1,8364
31	1,2267	65	1,5533	99	1,8342
33	1,2432	67	1,5760	100	1,8305
H₃PO₄					
1	1,0038	16	1,0884	50	1,3350
2	1,0092	20	1,1134	60	1,4260
4	1,0200	24	1,1395	70	1,5260
6	1,0309	28	1,1665	80	1,6330
8	1,0420	35	1,2160	90	1,7460
10	1,0532	40	1,2540	96	1,8190
12	1,0647	45	1,2930	100	1,8700

1	2	3	4	5	6
HNO₃					
1	1,0036	35	1,2140	69	1,4091
3	1,0146	37	1,2270	71	1,4176
5	1,0256	39	1,2399	73	1,4258
7	1,0369	41	1,2527	75	1,4337
9	1,0485	43	1,2655	77	1,4413
11	1,0602	45	1,2783	79	1,4486
13	1,0721	47	1,2911	81	1,4555
15	1,0842	49	1,3040	83	1,4622
17	1,0964	51	1,3160	85	1,4686
19	1,1088	53	1,3278	87	1,4745
21	1,1213	55	1,3393	89	1,4800
23	1,1340	57	1,3505	91	1,4850
25	1,1469	59	1,3614	93	1,4892
27	1,1600	61	1,3719	95	1,4932
29	1,1733	63	1,3818	97	1,4974
31	1,1867	65	1,3913	99	1,5056
33	1,2002	67	1,4004	100	1,5129
CH₃COOH					
1	0,9996	25	1,0326	80	1,0700
3	1,0025	30	1,0384	85	1,0689
5	1,0055	35	1,0438	90	1,0661
7	1,0083	40	1,0488	92	1,0643
9	1,0111	45	1,0534	95	1,0605
11	1,0139	50	1,0575	96	1,0588
13	1,0168	55	1,0611	97	1,0570
15	1,0195	60	1,0642	98	1,0549
17	1,0223	65	1,0666	99	1,0524
19	1,0250	70	1,0685	100	1,0498
21	1,0275	75	1,0696		
NH₄OH					
0,45	0,998	8,33	0,966	19,25	0,928
1,37	0,994	9,91	0,960	21,12	0,922
2,31	0,990	11,60	0,954	22,39	0,918
3,30	0,986	13,31	0,948	23,68	0,914
4,30	0,982	14,66	0,944	24,99	0,910
5,30	0,978	16,22	0,938	26,31	0,906
6,80	0,972	17,42	0,934	27,65	0,902

2 lentelė. Įvairių jonų aktyvumo koeficientai

Jonai	Aktyvumo koeficientų vertės, kai joninė jėga I							
	0,0005	0,001	0,0025	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1
H^+	0,975	0,967	0,950	0,933	0,914	0,880	0,860	0,830
Li^+	0,975	0,965	0,948	0,929	0,907	0,870	0,835	0,800
NH_4^+, Ag^+	0,975	0,964	0,945	0,924	0,898	0,850	0,800	0,750
$K^+, Cl^-, Br^-,$ $I^-, CN^-, NO_2^-,$ NO_3^-	0,975	0,964	0,945	0,925	0,899	0,850	0,805	0,755
$HO^-, F^-, HS^-,$ $ClO_3^-, ClO_4^-,$ BrO_3^-, MnO_4^-, SCN^-	0,975	0,964	0,946	0,926	0,900	0,855	0,810	0,760
$Na^+, IO_3^-, HCO_3^-,$ $H_2PO_4^-, HSO_3^-$	0,975	0,964	0,947	0,928	0,902	0,860	0,820	0,775
$Hg_2^{2+}, SO_4^{2-}, S_2O_3^{2-},$ CrO_4^{2-}, HPO_4^{2-}	0,903	0,867	0,803	0,740	0,660	0,545	0,445	0,355
$Pb^{2+}, CO_3^{2-},$ MoO_4^{2-}, SO_3^{2-}	0,903	0,868	0,805	0,742	0,665	0,55	0,455	0,370
$Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+},$ Hg_2^{2+}, S^{2-}	0,903	0,868	0,805	0,744	0,670	0,555	0,465	0,380
$Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+},$ $Sn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+},$ Ni^{2+}, Co^{2+}	0,905	0,870	0,809	0,749	0,675	0,570	0,485	0,405
Mg^{2+}, Be^{2+}	0,906	0,872	0,813	0,755	0,690	0,595	0,520	0,450
$PO_4^{3-}, [Fe(CN)_6]^{3-}$	0,796	0,725	0,612	0,505	0,395	0,250	0,160	0,095
$Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}$	0,802	0,738	0,632	0,540	0,445	0,325	0,245	0,180
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	0,668	0,570	0,425	0,310	0,200	0,100	0,048	0,021
Sn^{4+}	0,678	0,588	0,455	0,350	0,255	0,155	0,100	0,007

3 lentelė. Rūgščių ir bazių disocijacijos konstantos 25 °C temperatūroje

Rūgštis	Formulė	Rūgšties disocijacijos konstanta K_r
1	2	3
Etano (acto)	CH_3COOH	$1,76 \cdot 10^{-5}$
Adipo(heksanodirūgštis)	$HOOC(CH_2)_4COOH$	$3,71 \cdot 10^{-5}(K_{r1}); 3,87 \cdot 10^{-5}(K_{r2})$
Arseno (ortoarsenato)	H_3AsO_4	$6,0 \cdot 10^{-3}(K_{r1}); 1,05 \cdot 10^{-7}(K_{r2});$ $3,0 \cdot 10^{-12}(K_{r3})$
Arsenito (ortoarsenito)	H_3AsO_3	$6,0 \cdot 10^{-10}(K_{r1}); 3,0 \cdot 10^{-14}(K_{r2})$
Benzenkarboksirūgštis	C_6H_5COOH	$6,46 \cdot 10^{-5}$
Butano	$CH_3CH_2CH_2COOH$	$1,51 \cdot 10^{-5}$

1	2	3
Anglies (karbonato)	H_2CO_3	$4,4 \cdot 10^{-7} (K_{r1}); 4,7 \cdot 10^{-11} (K_{r2})$
Chloretano	ClCH_2COOH	$1,4 \cdot 10^{-3}$
Chromato	H_2CrO_4	$0,18 (K_{r1}); 3,2 \cdot 10^{-7} (K_{r2})$
Citrinų (2-hidroksi-1,2,3-propantrikarboksirūgštis)	$\text{HOOC(OH)C(CH}_2\text{COOH)}_2$	$7,5 \cdot 10^{-4} (K_{r1}); 1,7 \cdot 10^{-5} (K_{r2}); 4,0 \cdot 10^{-7} (K_{r3})$
Dichloretano	Cl_2CHCOOH	$3,32 \cdot 10^{-2}$
Kompleksonas III (Trilonas B– dinatrioetilendiaminotetraacetatas)	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2(\text{COOH})_4$	$1,0 \cdot 10^{-2} (K_{r1}); 2,1 \cdot 10^{-3} (K_{r2}); 6,9 \cdot 10^{-7} (K_{r3}); 5,5 \cdot 10^{-11} (K_{r4})$
Skruzdujų (metano)	HCOOH	$1,77 \cdot 10^{-4}$
Glikolio (hidroksietano)	HOCH_2COOH	$1,4 \cdot 10^{-4}$
Vandenilio azidas	HN_3	$1,9 \cdot 10^{-5}$
Vandenilio cianidas	HCN	$5,0 \cdot 10^{-10}$
Vandenilio fluoridas	HF	$7,0 \cdot 10^{-4}$
Vandenilio peroksidas (vandenilio dioksidas)	H_2O_2	$2,7 \cdot 10^{-12}$
Vandenilio sulfidas	H_2S	$1,0 \cdot 10^{-7} (K_{r1}); 1,0 \cdot 10^{-15} (K_{r2})$
Hipobromito	HOBr	$2,1 \cdot 10^{-9}$
Hipochlorido	HOCl	$3,0 \cdot 10^{-8}$
Hipojodido	HOI	$2,3 \cdot 10^{-11}$
Jodato	HIO_3	0,169
Pieno (2-hidroksi-propano rūgštis)	$\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
Maleino (butenodirūgštis)	HOOCCH=CHCOOH	$1,2 \cdot 10^{-2} (K_{r1}); 6,0 \cdot 10^{-7} (K_{r2})$
Malono (propanodirūgštis)	$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	$1,4 \cdot 10^{-3} (K_{r1}); 2,0 \cdot 10^{-6} (K_{r2})$
Migdolų (2-fenil-2-hidroksietano rūgštis)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOOH}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$
Nitrito	HNO_2	$4,6 \cdot 10^{-4}$
Oksalo (etano dirūgštis)	HOOC-COOH	$5,9 \cdot 10^{-2} (K_{r1}); 6,4 \cdot 10^{-5} (K_{r2})$
Fenolis	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$
Fosfato	H_3PO_4	$7,1 \cdot 10^{-3} (K_{r1}); 6,2 \cdot 10^{-8} (K_{r2}); 4,8 \cdot 10^{-13} (K_{r3})$
Fosfito	H_3PO_3	$1,0 \cdot 10^{-2} (K_{r1}); 2,6 \cdot 10^{-7} (K_{r2})$
Ftalio (1,2-benzendikarboksirūgštis)	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	$1,2 \cdot 10^{-3} (K_{r1}); 3,9 \cdot 10^{-6} (K_{r2})$
Pikro (2,4,6-trinitrofenolis)	$(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$	0,5
Propano	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
Salicilo (2-hidroksibenzenkarboksirūgštis)	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
Sulfamo	$\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$	0,1
Sulfato	H_2SO_4	Stipri (K_{r1}); $1,2 \cdot 10^{-2} (K_{r2})$

1	2	3
Sulfito	H_2SO_3	$1,7 \cdot 10^{-2} (K_{r1}); 6,3 \cdot 10^{-8} (K_{r2})$
Trichloacto (trichloretano rūgštis)	Cl_3CCOOH	0,129
Bazė	Formulė	Bazių disociacijos konstantos K_B
Amoniakas	NH_3	$1,79 \cdot 10^{-5}$
Anilinas (benzenaminas)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$4,3 \cdot 10^{-3}$
Dietilaminas	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
Dimetilaminas	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$
2-aminoetanolis	$\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$	$3,6 \cdot 10^{-5}$
Etilaminas	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$4,7 \cdot 10^{-4}$
Hidrazinas (diazanas)	H_2NNH_2	$3,0 \cdot 10^{-6}$
Hidroksiaminas	HONH_2	$1,1 \cdot 10^{-8}$
Metilaminas	CH_3NH_2	$4,8 \cdot 10^{-4}$
Piperidinas	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
Piridinas	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$1,74 \cdot 10^{-9}$
Trimetilaminas	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$
Karbamidas	H_2NCONH_2	$1,2 \cdot 10^{-14}$

4 lentelė. Mažai tirpių cheminių junginių tirpumo sandaugos

Cheminis junginys	Tirpumo sandauga	Cheminis junginys	Tirpumo sandauga
1	2	1	2
AgBO ₂	$4,0 \cdot 10^{-3}$	BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	BaF ₂	$1,1 \cdot 10^{-6}$
AgBrO ₃	$5,5 \cdot 10^{-5}$	BaMnO ₄	$2,5 \cdot 10^{-10}$
AgCN	$1,4 \cdot 10^{-16}$	Ba(OH) ₂	$5,0 \cdot 10^{-3}$
Ag ₂ CO ₃	$1,2 \cdot 10^{-12}$	Ba ₃ (PO ₄) ₂	$6,0 \cdot 10^{-39}$
Ag ₂ C ₂ O ₄	$3,5 \cdot 10^{-11}$	BaSO ₃	$8,0 \cdot 10^{-7}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$
AgClO ₂	$2,0 \cdot 10^{-4}$	BaS ₂ O ₃	$1,6 \cdot 10^{-5}$
AgClO ₃	$5,0 \cdot 10^{-2}$	BaSeO ₄	$5,0 \cdot 10^{-8}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	BiI ₃	$8,1 \cdot 10^{-19}$
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	$1,0 \cdot 10^{-10}$	BiPO ₄	$1,3 \cdot 10^{-23}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	Bi ₂ S ₃	$1,0 \cdot 10^{-97}$
AgIO ₃	$3,0 \cdot 10^{-8}$	CaCO ₃	$3,8 \cdot 10^{-9}$
AgMnO ₄	$1,6 \cdot 10^{-3}$	CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$
Ag ₂ MoO ₄	$2,8 \cdot 10^{-12}$	CaCrO ₄	$7,1 \cdot 10^{-4}$
Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-1}$
Ag ₂ S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	CaHPO ₄	$2,7 \cdot 10^{-7}$
AgSCN	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Ag ₂ SO ₃	$1,5 \cdot 10^{-14}$	Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$
Ag ₂ SO ₄	$1,6 \cdot 10^{-5}$	CaSeO ₃	$4,7 \cdot 10^{-6}$
Al(OH) ₃ (Al ³⁺ , 3HO ⁻) (AlOH ²⁺ , 2HO ⁻) (H ⁺ , AlO ₂ ⁻)	$3,2 \cdot 10^{-34}$	Ca(OH) ₂ (Ca ²⁺ , 2HO ⁻) (CaOH ⁺ , HO ⁻)	$6,5 \cdot 10^{-6}$
	$3,2 \cdot 10^{-25}$		$9,1 \cdot 10^{-5}$
	$1,6 \cdot 10^{-13}$	CaSO ₃	$3,2 \cdot 10^{-7}$
AlPO ₄	$5,75 \cdot 10^{-19}$	CaSO ₄	$2,5 \cdot 10^{-5}$
AuBr	$5,0 \cdot 10^{-17}$	CdCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-12}$
AuBr ₃	$4,0 \cdot 10^{-36}$	CdC ₂ O ₄	$1,5 \cdot 10^{-8}$
AuCl	$2,0 \cdot 10^{-13}$	Cd(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-14}$
AuCl ₃	$2 \cdot 10^{-5}$	CdS	$1,6 \cdot 10^{-28}$
AuOH	$7,9 \cdot 10^{-20}$	CoCO ₃	$1,05 \cdot 10^{-10}$
Au(OH) ₃	$3,2 \cdot 10^{-43}$	CoC ₂ O ₄	$6,3 \cdot 10^{-8}$
AuI	$1,6 \cdot 10^{-23}$	Co(OH) ₂	$6,3 \cdot 10^{-15}$
AuI ₃	$1,0 \cdot 10^{-46}$	Cr(OH) ₃ (Cr ³⁺ , 3HO ⁻) (CrOH ²⁺ , 2HO ⁻) (H ⁺ , H ₂ CrO ₃ ⁻)	$6,3 \cdot 10^{-31}$
BaCO ₃	$8,0 \cdot 10^{-9}$		
BaC ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-7}$		
			$7,9 \cdot 10^{-21}$
			$4,0 \cdot 10^{-15}$

1	2	1	2
CrPO_4	$1,0 \cdot 10^{-17}$	Mn(OH)_3	$1,0 \cdot 10^{-36}$
CuCO_3	$2,5 \cdot 10^{-10}$	Mn(OH)_4	$1,0 \cdot 10^{-56}$
CuC_2O_4	$3,0 \cdot 10^{-9}$	MnCO_3	$1,8 \cdot 10^{-11}$
CuCl	$1,2 \cdot 10^{-6}$	MnC_2O_4	$5,0 \cdot 10^{-6}$
CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
Cu_2O	$1,0 \cdot 10^{-14}$	Na_3AlF_6	$4,1 \cdot 10^{-10}$
Cu(OH)_2 (Cu^{2+} , 2HO^-)	$8,3 \cdot 10^{-20}$	NaIO_4	$3,0 \cdot 10^{-3}$
(CuOH^+ , HO^-)	$8,3 \cdot 10^{-12}$	$\text{Na[Sb(OH)}_6]$	$4,0 \cdot 10^{-8}$
(H^+ , HCuO_2^-)	$1,0 \cdot 10^{-19}$	Na_2SiF_6	$2,8 \cdot 10^{-4}$
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	$1,7 \cdot 10^{-34}$	Ni(CN)_2	$3,0 \cdot 10^{-23}$
CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	NiCO_3	$1,3 \cdot 10^{-7}$
Cu_2S	$2,5 \cdot 10^{-48}$	NiC_2O_4	$4,0 \cdot 10^{-10}$
FeCO_3	$3,5 \cdot 10^{-11}$	$\text{Ni}_2[\text{Fe(CN)}_6]$	$1,3 \cdot 10^{-15}$
FeC_2O_4	$2,0 \cdot 10^{-7}$	Ni(OH)_2	$2,0 \cdot 10^{-15}$
$\text{Fe}_4[\text{Fe(CN)}_6]_3$	$3,0 \cdot 10^{-41}$	NiS	$3,2 \cdot 10^{-19}$
Fe(OH)_2 (Fe^{2+} , 2HO^-)	$7,1 \cdot 10^{-16}$	PbBr_2	$9,1 \cdot 10^{-6}$
(FeOH^+ , HO^-)	$2,2 \cdot 10^{-11}$	PbCO_3	$7,5 \cdot 10^{-14}$
(H^+ , HFeO_2^-)	$8,0 \cdot 10^{-20}$	PbC_2O_4	$4,8 \cdot 10^{-10}$
Fe(OH)_3 (Fe^{3+} , 3HO^-)	$6,3 \cdot 10^{-38}$	PbCl_2	$1,6 \cdot 10^{-5}$
FePO_4	$1,3 \cdot 10^{-22}$	PbF_2	$2,7 \cdot 10^{-8}$
FeS	$5,0 \cdot 10^{-18}$	PbI_2	$1,1 \cdot 10^{-9}$
Hg_2CO_3	$8,9 \cdot 10^{-17}$	PbCrO_4	$1,8 \cdot 10^{-14}$
$\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$1,0 \cdot 10^{-13}$	PbO_2	$3,0 \cdot 10^{-66}$
Hg_2Cl_2	$1,3 \cdot 10^{-18}$	Pb_3O_4	$5,3 \cdot 10^{-51}$
Hg_2I_2	$4,5 \cdot 10^{-29}$	Pb(OH)_2	$7,9 \cdot 10^{-16}$
$\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$	$3,0 \cdot 10^{-20}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$	SnS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
K_3AlF_6	$1,6 \cdot 10^{-9}$	Sn(OH)_2 (Sn^{2+} , 2HO^-)	$6,3 \cdot 10^{-27}$
KClO_4	$1,1 \cdot 10^{-2}$	(SnOH^+ , HO^-)	$2,5 \cdot 10^{-16}$
$\text{K}_3[\text{Co(NO}_2)_6]$	$4,3 \cdot 10^{-10}$	(H^+ , HSnO_2^-)	$1,3 \cdot 10^{-15}$
KIO_4	$8,3 \cdot 10^{-4}$	Sn(OH)_4	$1,0 \cdot 10^{-57}$
K_2SiF_6	$8,7 \cdot 10^{-7}$	SrCO_3	$1,1 \cdot 10^{-10}$
Li_2CO_3	$4,0 \cdot 10^{-3}$	SrC_2O_4	$1,6 \cdot 10^{-7}$
Li_3PO_4	$3,2 \cdot 10^{-9}$	SrCrO_4	$3,6 \cdot 10^{-5}$
		Sr(OH)_2	$3,2 \cdot 10^{-4}$
		$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$	$1,0 \cdot 10^{-31}$

1	2	1	2
MgCO ₃	$2,1 \cdot 10^{-5}$	SrSO ₃	$4,0 \cdot 10^{-8}$
MgF ₂	$6,5 \cdot 10^{-9}$	SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$
MgNH ₄ PO ₄	$2,5 \cdot 10^{-13}$	ZnCO ₃	$1,45 \cdot 10^{-11}$
Mg(OH) ₂	$6,0 \cdot 10^{-10}$	ZnC ₂ O ₄	$2,75 \cdot 10^{-8}$
Mg ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-13}$	Zn ₂ [Fe(CN) ₆]	$2,1 \cdot 10^{-16}$
MgSO ₃	$3,0 \cdot 10^{-3}$	Zn(OH) ₂	$1,4 \cdot 10^{-17}$
Mn(OH) ₂	$1,9 \cdot 10^{-13}$	(Zn ²⁺ , 2HO [·])	
(Mn ²⁺ , 2HO [·])		(ZnOH ⁺ , HO [·])	$1,4 \cdot 10^{-11}$
(MnOH ⁺ , HO [·])	$4,9 \cdot 10^{-10}$	Zn ₃ (PO ₄) ₂	$9,1 \cdot 10^{-33}$
(H ⁺ , HMnO ₂ [·])	$1,0 \cdot 10^{-19}$	ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$

5 lentelė. Kompleksinių junginių patvarumo konstantos

Metalo jonas	Ligandai					
	CN [·]	EDTA	NH ₃	N(CH ₂ COOH) ₃	HO [·]	SCN [·]
1	2	3	4	5	6	7
Ag ⁺	$7,1 \cdot 10^{19}$ (K ₁ , K ₂)	$2,1 \cdot 10^7$	$2,0 \cdot 10^3$ (K ₁) $8,0 \cdot 10^3$ (K ₂)		$2,0 \cdot 10^2$ (K ₁) $2,0 \cdot 10^1$ (K ₂), 16(K ₃)	
Al ³⁺		$1,3 \cdot 10^{16}$				
Ba ²⁺		$6,0 \cdot 10^7$		$6,6 \cdot 10^4$		
Ca ²⁺		$1,0 \cdot 10^{11}$		$2,6 \cdot 10^6$		
Cd ²⁺	$3,0 \cdot 10^5$ (K ₁) $1,4 \cdot 10^5$ (K ₂) $3,6 \cdot 10^4$ (K ₃)	$3,9 \cdot 10^{16}$	320(K ₁) 91(K ₂) 20(K ₃) 6,2(K ₄)	$3,5 \cdot 10^9$		
Ce ³⁺		$1,1 \cdot 10^{16}$		$5,0 \cdot 10^{10}$		
Co ²⁺	$1,2 \cdot 10^{19}$ (K ₁ , K ₂ , K ₃ , K ₄ , K ₅ , K ₆)	$1,6 \cdot 10^{16}$	$1,3 \cdot 10^2$ (K ₁) 43(K ₂), 11(K ₃) 5,8(K ₄)	$4,0 \cdot 10^{10}$		
Cu ²⁺	$1,0 \cdot 10^{24}$ (K ₁ , K ₂) $3,9 \cdot 10^4$ (K ₃) 50(K ₄)	$6,2 \cdot 10^{18}$	$1,3 \cdot 10^4$ (K ₁) $3,2 \cdot 10^3$ (K ₂) $8,0 \cdot 10^2$ (K ₃) $1,3 \cdot 10^2$ (K ₄)	$4,8 \cdot 10^{12}$	$1,0 \cdot 10^6$	
Fe ²⁺		$2,1 \cdot 10^{14}$		$6,9 \cdot 10^8$		
Fe ³⁺		$1,7 \cdot 10^{24}$		$7,4 \cdot 10^{15}$	$1,0 \cdot 10^{11}$	138
Hg ²⁺	$1,0 \cdot 10^{18}$ (K ₁) $5,0 \cdot 10^{16}$ (K ₂) $6,8 \cdot 10^3$ (K ₃) $9,6 \cdot 10^2$ (K ₄)	$6,3 \cdot 10^{21}$	$6,3 \cdot 10^8$ (K ₁) $5,0 \cdot 10^6$ (K ₂) 10(K ₃) 6(K ₄)			

1	2	3	4	5	6	7
Mg ²⁺		4,9·10 ⁸		2,6·10 ⁵		
Mn ²⁺		3,8·10 ¹³		2,8·10 ⁷		
Ni ²⁺	1,0·10 ² (K ₁ K ₂ K ₃ K ₄)	3,6·10 ¹⁸	4,7·10 ² (K ₁) 1,3·10 ² (K ₂) 41(K ₃) 12(K ₄)	1,8·10 ¹¹		
Pb ²⁺		2,0·10 ¹⁸		6,0·10 ¹¹		
Zn ²⁺	3,2·10 ¹⁷ (K ₁ K ₂ K ₃) 5,0·10 ² (K ₄)	1,8·10 ¹⁶	1,5·10 ² (K ₁) 1,8·10 ² (K ₂) 2,0·10 ² (K ₃) 91(K ₄)	2,8·10 ¹⁰	2,5·10 ⁴	

6 lentelė. Oksidacijos-redukcijos potencialai 25 °C temperatūroje

Reakcija	ε° V	Reakcija	ε° V
1	2	1	2
F ₂ (d) + 2H ⁺ + 2e → 2HF	3,06	HNO ₂ + H ⁺ + e → NO(d) + H ₂ O	1,00
O ₃ + 2H ⁺ + 2e → O ₂ + H ₂ O	2,07	NO ₃ ⁻ + 3H ⁺ + 2e → HNO ₂ + H ₂ O	0,94
S ₂ O ₈ ²⁻ + 2e → 2SO ₄ ²⁻	2,01	2Hg ²⁺ + 2e → Hg ₂ ²⁺	0,92
Ag ²⁺ + e → Ag ⁺	2,00	Cu ²⁺ + I ⁻ + e → CuI	0,86
Co ³⁺ + e → Co ²⁺	1,84	Ag ⁺ + e → Ag	0,799
H ₂ O ₂ + 2H ⁺ + 2e → 2H ₂ O	1,77	Hg ₂ ²⁺ + 2e → 2Hg	0,789
MnO ₄ ⁻ + 4H ⁺ + 3e → MnO ₂ (k) + 2H ₂ O	1,70	Fe ³⁺ + e → Fe ²⁺	0,771
Ce ⁴⁺ + e → Ce ³⁺ (1mol/l HClO ₄)	1,70	C ₆ H ₄ O ₂ (chinonas) + 2H ⁺ + 2e → C ₆ H ₄ (OH) ₂	0,699
H ₅ IO ₆ + H ⁺ + 2e → IO ₃ ⁻ + 3H ₂ O	1,60	O ₂ (d) + 2H ⁺ + 2e → Hg ₂ Cl ₂ (k) + 2Cl ⁻	0,682
Bi ₂ O ₄ + 4H ⁺ + 2e → 2BiO ⁺ + 2H ₂ O	1,59	2HgCl ₂ + 2e → Hg ₂ Cl ₂ (k) + 2Cl ⁻	0,63
2BrO ₃ ⁻ + 12H ⁺ + 10e → Br ₂ + 3H ₂ O	1,52	Hg ₂ SO ₄ (k) + 2e → 2Hg + SO ₄ ²⁻	0,615
MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e → Mn ²⁺ + 4H ₂ O	1,51	Sb ₂ O ₅ + 6H ⁺ + 4e → 2SbO ⁺ + 3H ₂ O	0,581
PbO ₂ + 4H ⁺ + 2e → Pb ²⁺ + 2H ₂ O	1,455	H ₃ AsO ₄ + 2H ⁺ + 2e → HAsO ₂ + 2H ₂ O	0,559
Cl ₂ + 2e → 2Cl ⁻	1,36	I ₃ ⁻ + 2e → 3I ⁻	0,536
Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺ + 6e → 2Cr ³⁺ + 7H ₂ O	1,33	I ₂ + 2e → 2I ⁻	0,535
Tl ³⁺ + 2e → Tl ⁺	1,28	Cu ⁺ + e → Cu	0,521
MnO ₂ (k) + 4H ⁺ + 2e → Mn ²⁺ + 2H ₂ O	1,23	H ₂ SO ₃ + 4H ⁺ + 4e → S + 3H ₂ O	0,45
O ₂ (d) + 4H ⁺ + 4e → 2H ₂ O	1,229	Fe(CN) ₆ ³⁻ + e → Fe(CN) ₆ ⁴⁻	0,36
2IO ₃ ⁻ + 12H ⁺ + 10e → I ₂ + 6H ₂ O	1,20	Cu ²⁺ + 2e → Cu(k)	0,337
3Br ₂ (sk) + 2e → 2Br ₃ ⁻	1,096	VO ²⁺ + 2H ⁺ + 2e → V ³⁺ + H ₂ O	0,337
2ICl ₂ ⁻ + 2e → I ₂ + 4Cl ⁻	1,06	UO ₂ ²⁺ + 4H ⁺ + 2e → V ⁴⁺ + 2H ₂ O	0,334
VO ₂ ⁺ + 2H ⁺ + e → VO ²⁺ + H ₂ O	1,00		

$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e} \rightarrow \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$	0,32	$\text{PbSO}_4(\text{k}) + 2\text{e} \rightarrow \text{Pb}(\text{k}) + \text{SO}_4^{2-}$	-0,356
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{k}) + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0,268	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cd}$	-0,403
$\text{AgCl}(\text{k}) + \text{e} \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,222	$\text{Cr}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0,41
$\text{SbO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e} \rightarrow \text{Sb} + \text{H}_2\text{O}$	0,212	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Fe}$	-0,44
$\text{CuCl}_3^{2-} + \text{e} \rightarrow \text{Cu} + 3\text{Cl}^-$	0,178	$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,49
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{SO}_2(\text{sk}) + 2\text{H}_2\text{O}$	0,17	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0,499
$\text{Cu}^{2+} + \text{e} \rightarrow \text{Cu}^+$	0,153	$\text{U}^{4+} + \text{e} \rightarrow \text{U}^{3+}$	-0,607
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	0,151	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}$	-0,763
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{d})$	0,141	$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cr}$	-0,913
$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0,10	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Mn}$	-1,18
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e} \rightarrow 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,08	$\text{Zr}^{4+} + 4\text{e} \rightarrow \text{Zr}$	-1,539
$\text{AgBr}(\text{k}) + \text{e} \rightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$	0,071	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Al}$	-1,66
$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$	0,00	$\text{Th}^{4+} + 4\text{e} \rightarrow \text{Th}$	-1,899
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Pb}$	-0,126	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Mg}$	-2,37
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Sn}$	-0,136	$\text{La}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{La}$	-2,522
$\text{AgI}_{(\text{k})} + \text{e} \rightarrow \text{Ag} + \text{I}^-$	-0,151	$\text{Na}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Na}$	-2,714
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Ni}$	-0,25	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Ca}$	-2,87
$\text{V}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{V}^{2+}$	-0,255	$\text{Sr}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Sr}$	-2,90
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Co}$	-0,277	$\text{K}^+ + \text{e} \rightarrow \text{K}$	-2,925
$\text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{e} \rightarrow \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	-0,31	$\text{Li}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Li}$	-3,045

NAUDOTOS LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. *Васильев В.П.* Аналитическая химия: монография. – Москва. Высшая школа, 1989.
2. *Янсон Э.Ю.* Теоретические основы аналитической химии: монография. – Москва: Высшая школа, 1987.
3. *Крешков А.П., Ярославцев А.А.* Курс аналитической химии: монография. – Москва. Химия, 1975.
4. *Крешков А.П.* Основы аналитической химии: монография. – Москва. Химия, 1971.
5. *Mickevičius D.* Cheminės analizės metodai, 1 dalis: vadovėlis. – Vilnius. Žiburio leidykla, 1998.
6. *Šapiro S., Šapiro M.* Analizinė chemija: vadovėlis. – Vilnius. Mintis, 1975.
7. *Krylova V., Paulauskas G.* Teoriniai analizinės chemijos pagrindai: mokomoji knyga /Kaunotechnologijos universitetas. Neorganinės chemijos katedra. – Kaunas. Technologija, 1998.
8. *Robert D. Braun.* Introduction to Chemical Analysis: vadovėlis. – New York. McGraw-Hill Book Company, 1982.
9. *C.David West.* Essentials of quantitative analysis: vadovėlis. – New York. McGraw-Hill Book Company, 1987.
10. *Фриц Дж., Шенк Г.* Количественный анализ. – Москва. Мир, 1978.
11. Chemijos terminų aiškinamasis žodynas / Vilnius. Mokslo ir enciklopedijų leidybos institutas, 2003.
12. Cheminė analizė. Terminai ir apibrėžimai. Lietuvos standartizacijos departamentas LST 1386. - Vilnius, 1995.
13. *Лайтинен Г.А., Харрис В.Е.* Химический анализ. – Москва. Химия, 1979.
14. *Толстоусов В.М., Эфрос С.М.* Задачник по количественному анализу. – Ленинград. Химия, 1986.
15. *Guernet M., Guernet E., Herrenknecht-Trottmann Ch.* Equilibres en solution aqueuse. - Paris. Masson, 1996.
16. *Daukšas K.* Kokybinė analizė. – Vilnius. Mintis, 1965.
17. *Daukšas K.* Kokybinė analizė. – Vilnius. Mintis, 1961.
18. *Jasinskienė E.* Gravimetrija. – Vilnius. VU, 1987.
19. *Jasinskienė E., Ramonaitė S.* Tūrio analizė. – Vilnius. VU, 1987.
20. *Bernatoniene L., Martynaitienė Z., Degutienė A., Grevys S.* Analizinės chemijos laboratoriniai darbai: mokomoji knyga/Kaunas. Technologija, 1979.
21. *Bernatoniene L., Degutienė A., Grevys S.* Analizinė chemija: mokomoji knyga/ Kaunas. Technologija, 1988.
22. *Алимарин И.П., Ушакова Н.Н.* Справочное пособие по аналитической химии/ Москва. Издательство Московского Университета, 1977.

Lina Rageliene, Stanislovas Grevys, Donatas Mickevicius
Ra-109 Cheminės analizės teorija ir praktika. Mokomoji knyga / Lina Rageliene, Stanislovas Grevys, Donatas Mickevicius.

Kaunas: VDU leidykla, 2004. 208 p. – iliustr.

ISBN 9955-12-045-2

Mokomoji knyga sudaryta iš dviejų dalių – cheminės analizės teorijos ir cheminės analizės praktikos. Cheminės analizės teorija, apimanti teorijos pagrindus, protolitinės pusiausvyros teoriją, kompleksinių junginių apibūdinimą ir panaudojimo cheminėje analizėje galimybes, gravimetrinės ir titrimetrinės analizės teoriją, pateikiama aštuoniuose skyriuose. Antroje knygos dalyje supažindinama su pasiruošimo analizei ypatumais ir pateikiami konkretūs kokybinės ir kiekybinės analizės pavyzdžiai.

Mokomoji knyga skirta pagrindinių ir magistrantūros studijų studentams, studijuojantiems cheminę analizę.

UDK 543(075.8)

Lina Rageliene, Stanislovas Grevys, Donatas Mickevicius
CHEMINĖS ANALIZĖS TEORIJA IR PRAKTIKA
Mokomoji knyga

Redagavo Viktoras TROFIMIŠINAS
Maketavo Rasa ŠVOBAITĖ

Pasirašyta spausdinti 2004.12.28. Užsakymo Nr.65. Tiražas 150 egz.
Išleido: Vytauto Didžiojo universiteto leidykla, Laisvės al. 53, LT-44309 Kaunas
Redakcijos adresas: S. Daukanto g. 28, 311 k., LT-44246 Kaunas. Tel. 32 78 57
Sutartinė kaina